JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 74.

LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des vierundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(11. Juli 1906.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.

64. XXI. Abhandlung. Anton Weindel: Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren und ihre Umsetzungsprodukte 1

65. XXII. Abhandlung. Adolf Bambach: Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren und der α-Naphtoësäure 13

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

H. Beckurts und G. Frerichs: Beiträge zur Kenntnis der Thiooxyfettsäureanilide 25

Otto Stillich: Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure. (II. Mitteilung) 51

Zweites und drittes Heft.

(11. August 1906.)

Otto Fischer und Fritz Limmer: Über Benzimidazole und deren Aufspaltung 57

Seite

G. Schultz, G. Rohde und G. Herzog: Über Umwandlungen des Hydrocyancarbodiphenylimids 74

R. Gnehm u. O. Knecht: Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren 92

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Ludwig Berend und Paul Herms: Über die Spaltung von Terephtalyldiacetessigester und einen Fall von Stereoisomerie 113

L. Vanino und F. Hartl: Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung . 142

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

1. H. Finger: Notiz über gechlorte Derivate des Diacetamids 153
2. H. Finger und L. Schupp: Einwirkung von Imidoäthern auf Amidoester. (Vorläufige Mitteilung) . 154
3. H. Finger: Hydrazinderivate der Diamidodiphenylmethanreihe; nach Versuchen von Hrn. M. Baumann mitgeteilt 155

A. F. Holleman: Über die Erklärung der Substitution bei aromatischen Verbindungen 157

Viertes Heft.

(29. August 1906.)

A. Christensen: Über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloïde mit höheren Metallchloriden und über entsprechende Bromverbindungen 161

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXIX. R. von Walther und A. Kessler: Zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitramidodiphenylamin 188

LXXX. R. von Walther und O. Rothacker: Über Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen. (Vorläufige Mitteilung) 207

Seite

Fünftes Heft.

(12. September 1906.)

Alex. Naumann und Adolf Rücker: Seitherige Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse 209

Alex. Naumann und Wilh. Müller: Destillationsverfahren zur Bestimmung der Hydrolyse 218

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXI. R. von Walther: Zur Kenntnis der Einwirkung von Basen auf Thioharnstoffe 222

Wilhelm Vaubel: Beitrag zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Kohle 232

J. Marek: Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse 237

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXII. R. von Walther und A. Kessler: Zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitramidodiphenylamin. (Schluß) 241

Sechstes Heft.

(29. September 1906.)

Alex. Naumann und Adolf Rücker: Hydrolyse von Ammoniumsalzen. (Hierzu 4 Tafeln) 249

G. Schultz u. J. Erber: Über Derivate der Amidoalizarine 275

Siebentes Heft.

(19. Oktober 1906.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Basel.

Fr. Fichter: Studien an ungesättigten Säuren . . . 297

A. E. Tschitschibabin: „Triphenylmethyl“ und seine Haloïdverbindungen 340

Achtes und neuntes Heft.

(10. November 1906.)

Hans von Liebig: Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin 345

Seite

J. Kondakow: Zur Nomenklatur der Camphan- und Fenchanderivate 420

A. E. Tschitschibabin: Über Äthylpropenyläther . . . 423

Zehntes Heft.

(30. November 1906.)

A. Kötz und W. Zörnig: Das Verhalten des Chloroforms zu Methylen- und Methenyl-Gruppen 425

K. Brand: Schwefelammonium und die Sulfide des Natriums als partielle Reduktionsmittel für aromatische Dinitro- und Polynitroverbindungen 449

Elftes und zwölftes Heft.

(21. Dezember 1906.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

66. Paul Jannasch und E. Heimann: Über neue Metalltrennungen im getrockneten Salzsäure-Strome . 473

67. P. Jannasch und E. Heimann: Zur Abwehr . 488

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm.

J. Lublin: Dinitrile und Amylnitrit 499

Ernst von Meyer: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung 532

M. Busch: Synthesen in der Triazolreihe 533

Hans von Liebig: Berichtigung 549

Berichtigungen 550

Register 551

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

64. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

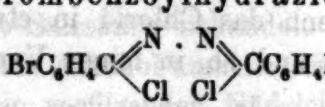
XXI. Abhandlung:

Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren und ihre Umsetzungsprodukte;

von

Anton Weindel.[1])

Di-p-Brombenzoylhydrazidchlorid,



110 g Di-p-brombenzoylhydrazin wurden im Trockenschrank bei 130° getrocknet, in einem Rundkolben mit 150 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid gut vermischt und im Ölbad unter Umrühren mit einem Glasstab langsam auf etwa 120° erwärmt. Die Masse erweichte unter geringer Gasentwickelung und schmolz zu einer gelblichen, durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Die Masse wurde mit viel Äther und zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids und nicht in Reaktion getretenen Phosphorpentachlorids mit Eis unter gleichzeitiger äußerer Kühlung versetzt. Da das entstandene Chlorid in Äther

[1]) A. Weindel: „Über Dihydrazidchloride". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. J. Hörning.

schwer löslich ist, wurden die ätherischen Auszüge im Wasserbad eingedampft und der übergegangene Äther von neuem zur Extraktion benutzt. Ungelöst bleibt Dibromphenylfurodiazol (7,8 g) vom Schmelzp. 251°. Die Menge des beim Eindunsten des Äthers gewonnenen Dibrombenzoylhydrazidchlorids betrug 100 g (91,7 % der Theorie).

0,2060 g Substanz gaben 11,7 ccm N bei 13,5° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2Br_2Cl_2$:	Gefunden:
N	6,43	6,59 %.

0,1651 g Substanz gaben 0,2508 g Halogensilber (Bromsilber und Chlorsilber) statt der für 0,1651 g $C_{14}H_8N_2Cl_2Br_2$ berechneten 0,2516 g.

Dibrombenzoylhydrazidchlorid schmilzt bei 145°, löst sich leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, wobei die Lösungen, namentlich die ätherische, schwache Grünfärbung zeigen; ist unlöslich in Wasser. Löst sich mit goldgelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Kristallisiert aus Äther in derben, durchsichtigen, großen Kristallen, aus Alkohol in durchsichtigen Blättchen, die etwas gelb gefärbt sind.

Die alkoholische Lösung des Chlorids zersetzt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung nach und nach in der Hitze unter Bildung von Di-p-Bromphenylfurodiazol. Entsprechender Zerfall tritt ein, wenn das Chlorid in etwas Alkohol gelöst, in Wasser gegossen und so in feiner Verteilung 10 Stunden lang erhitzt wird.

Di-p-Bromphenylpyrrodiazol,

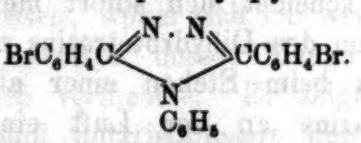
Ammoniak wirkt auf die Lösung des Chlorids in Alkohol in der Kälte nicht ein; Umsetzung unter Ersatz der beiden Chloratome durch die Imidogruppe tritt erst ein, wenn man alkoholisches Ammoniak auf das Chlorid in geschlossenem Rohr und bei höherer Temperatur einwirken läßt. — 3 g Dibrombenzoylhydrazidchlorid wurden mit einem Überschuß von in der Kälte mit Ammoniak gesättigtem Alkohol in der Bombe etwa 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Lösung von schönen, langen Nadeln des in

Alkohol schwer löslichen Pyrrodiazols durchsetzt. Der Bombeninhalt wurde abgesaugt und das gebildete Pyrrodiazol aus Alkohol umkristallisiert, wobei es in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 284° ausfiel. Löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt, ist etwas in konzentriertem Ammoniak, wenig in Äther, nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert.

0,1518 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 12,5° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_9N_3Br_2$:	Gefunden:
N	11,08	11,19 %.

Phenyldibromphenylpyrrodiazol,



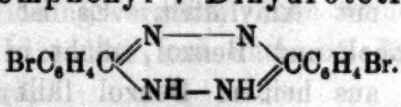
Di-p-Brombenzoylhydrazidchlorid wurde in Anilin gelöst und etwa $^1/_4$ Stunde lang auf 170° erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins in verdünnte Salzsäure gegossen. Das sich vollständig ausscheidende Phenyldibromphenylpyrrodiazol wurde abfiltriert, mehrere Male mit Salzsäure behandelt und mit viel Wasser gewaschen, dann aus Alkohol umkristallisiert und so in feinen, sich beim Absaugen verfilzenden Nädelchen, die den Schmelzpunkt 261° zeigen, erhalten.

0,1660 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 13° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}N_3Br_2$:	Gefunden:
N	9,23	9,28 %.

Phenyldibromphenylpyrrodiazol ist schwer in kaltem, gut in heißem Alkohol, wenig in Äther, nicht in Wasser löslich.

Dibromphenyl-v-Dihydrotetrazin,



Di-p-brombenzoylhydrazidchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung wurde mit Hydrazinhydrat (2 Mol.) einige Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfangs grüne

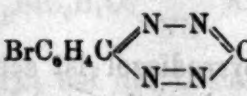
Lösung eine gelbe Farbe annahm. Nach Abdunsten des Äthers schied sich das Dihydrotetrazin in gelben Kristallen ab, welche mit etwas Wasser gewaschen und aus heißem Benzol umkristallisiert wurden.

0,1845 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 15° urd 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4Br_2$:	Gefunden:
N	14,21	14,12 %.

Di-p-Bromphenyl-v-Dihydrotetrazin schmilzt bei 235° unter Gasentwickelung zu einer intensiv rot gefärbten Flüssigkeit, wobei schon vorher Rotfärbung der Substanz wahrzunehmen ist; ist schwer in Äther, Alkohol und kaltem Benzol, leicht in Aceton löslich. Auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung des Dihydrotetrazins scheidet sich sofort metallisches Silber ab, während Oxydation des Dihydrotetrazins zu Tetrazin statthat. Diese tritt auch beim Stehen einer alkoholischen Lösung des Dihydrotetrazins an der Luft ein, wobei sich das in Alkohol fast unlösliche Tetrazin in blaustichig roten Blättchen abscheidet. Aus diesem Grunde erhält man Dibromphenyl-v-Dihydrotetrazin beim Umkristallisieren aus Alkohol stets in etwas rot gefärbten Kristallen, was sich bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, bei welchem der Sauerstoff der Luft fast keine Wirkung ausübt, vermeiden läßt. Gibt man zu der heißen benzolischen Lösung Amylnitrit, so färbt sich dieselbe unter Bildung des Tetrazins sofort intensiv rot.

Di-p-Bromphenyltetrazin,



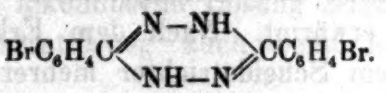
entsteht, wie angegeben, durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des Dibromphenyl-v-Dihydrotetrazins an der Luft oder mit Amylnitrit. Es ist nur sehr schwer in heißem Alkohol und Benzol, nicht in Äther, wenig in Aceton löslich; aus heißem Benzol fällt es in blaustichigrot gefärbten Blättchen aus, die bei 280° noch nicht geschmolzen sind. Bei stärkerem Erhitzen tritt anscheinend Zersetzung ein, indem ein nicht gefärbtes, stark nach Benzo-

nitril riechendes Sublimat auftritt, dessen Untersuchung noch aussteht.

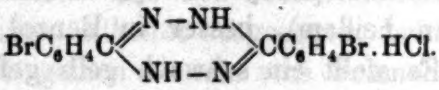
0,1779 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 29° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_4Br_2$:	Gefunden:
N	14,29	14,13 %.

Di-p-Bromphenyl-s-Dihydrotetrazin,



Di-p-Bromphenyl-v-Dihydrotetrazin wurde in viel Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei nicht gekühlt wurde. Die anfangs gelb gefärbte Lösung wurde beinahe farblos. Das in ganz geringer Menge gebildete Tetrazin wurde entfernt und das alkoholische Filtrat in viel Wasser gegossen, wobei sich ein weißer, sehr voluminöser Niederschlag absetzte, dessen Menge sich im Verlauf einiger Stunden noch vermehrte. Er zeigte abfiltriert, getrocknet, aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzp. 230°, wobei Gasentwickelung eintritt, und stellt das salzsaure Salz des Di-p-Bromphenyl-s-Dihydrotetrazins dar:



0,1700 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4Br_2.HCl$:	Gefunden:
N	13,00	12,82 %.

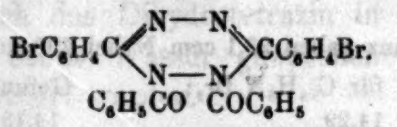
Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, kristallisiert daraus in kleinen säulenförmigen Kriställchen.

Das salzsaure Salz wurde in Alkohol gelöst und in konzentrierte wäßrige Ammoniaklösung gegossen. Die sich in weißen Flocken abscheidende Base kristallisiert aus Alkohol in weißen glänzenden Nadeln, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen weißen Niederschlag, der sich in der Hitze löst und auch bei längerem Kochen nicht verändert wird.

0,1208 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 18° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4Br_2$:	Gefunden:
N	14,21	14,22 %.

Dibenzoyldi-p-bromphenyl-v-dihydrotetrazin,



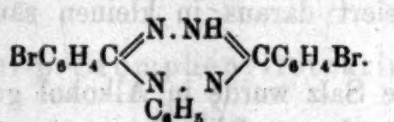
Dibromphenyl-v-Dihydrotetrazin wurde in Pyridinlösung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mehrere Male mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Pyridin zu entfernen; dabei fiel Dibenzoyldibromphenyl-v-Dihydrotetrazin aus, welches mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, einen feinkörnigen, schwach gelb gefärbten Körper darstellt. Er zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 248°, den auch das durch Auskochen mit nicht zuviel Alkohol gereinigte Produkt zeigte.

0,2640 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 19° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{18}N_4O_2Br_2$:	Gefunden:
N	9,30	9,02 %.

Dibenzoyl-di-p-bromphenyl-v-Dihydrotetrazin ist schwer in Alkohol (auch in heißem), besser in Benzol, nur wenig in Äther löslich. Es stellt ein schwach gelb gefärbtes Kristallpulver dar. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung nicht verändert.

Phenyl-di-p-bromphenyl-s-Dihydrotetrazin,



Di-p-Brombenzylhydrazidchlorid wurde mit mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösung eine tiefrote Färbung annahm. Der Alkohol wurde abgedampft; die zurückbleibende, dunkelrote, schmierige Masse wurde mehrere Male mit Wasser und Äther im Scheidetrichter behandelt. Der noch rötlich gefärbte Rückstand wurde abfiltriert, nochmals wiederholt mit Äther gewaschen und auf diese Weise fast farblos erhalten. Er kristallisiert

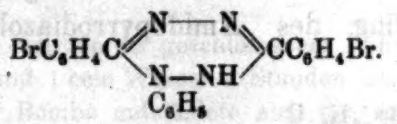
aus Alkohol in kleinen, weißen, glänzenden, körnigen Kristallen, die bei 260° unter Gasentwickelung schmelzen.

0,2087 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 16° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4Br_2$:	Gefunden:
N	11,91	11,91 %.

Phenyldibromphenyl-s-Dihydrotetrazin löst sich in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung zeigte auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung auch beim Kochen keine Veränderung.

Phenyldi-p-bromphenyl-v-Dihydrotetrazin,



Di-p-brombenzhydrazidchlorid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in Pyridinlösung auf dem Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde lang erwärmt, wobei die Lösung sich ebenfalls tiefrot färbte. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure in einem Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Die sich abscheidenden roten Schmieren wurden mit heißem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten schied sich die Base in gelben Nadeln vom Schmelzp. 167° ab.

0,1200 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 17° und 753 mm Druck.

0,1512 g Substanz gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2885 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4Br_2$:	Gefunden:
C	51,06	51,14 %
H	2,97	3,24 „
N	11,91	11,88 „.

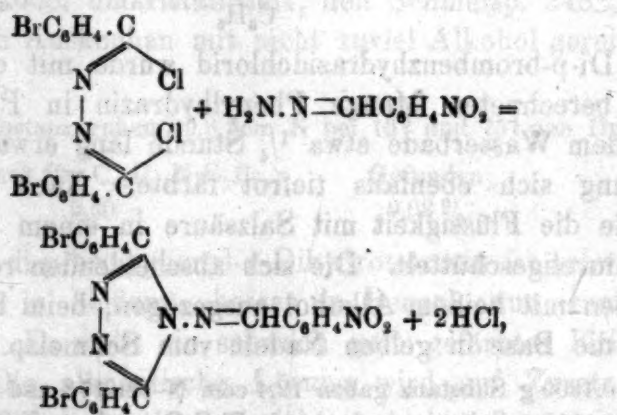
Dieselbe kristallisiert in gelbrot gefärbten, feinen Nädelchen, die unter Zersetzung bei 167° schmelzen, und ist in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung, und beim Erhitzen tritt Abscheidung eines braunen Niederschlags ein.

Einwirkung von m-Nitrobenzalhydrazin auf Di-p-brombenzhydrazidchlorid.

3 g Dihydrazidchlorid und 1,2 g m-Nitrobenzalhydrazin wurden in 50 ccm Benzol gelöst und unter Zusatz von 2,5 g

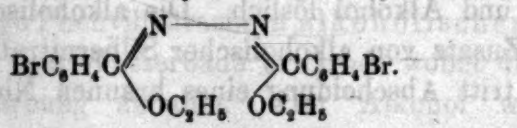
Pyridin etwa 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die rötlich gefärbte Lösung wurde eingedunstet und der von Benzol befreite Rückstand mit Äther und verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb. Aus der ätherischen Lösung konnte unverändertes Chlorid zurückgewonnen werden; solches fand sich auch in dem ungelöst bleibenden Anteil, aus welchem außerdem noch Dibromphenyltetrazin (aus Benzol in den charakteristischen blaustichig-rot gefärbten Blättchen kristallisierend) und Dibromphenylfurodiazol vom Schmelzp. 250° gewonnen wurde.

Der Versuch war in der Hoffnung angestellt worden, einen Abkömmling des Amidopyrrodiazols im Sinne der Gleichung:



zu erhalten. m-Nitrobenzalhydrazin scheint, was leicht eintritt, Hydrazin abgespalten zu haben; dieses scheint sich mit dem Chlorid unter Bildung von Dibromphenyl-v-Dihydrotetrazin umgesetzt zu haben, welches dann weiter zu Dibromphenyltetrazin oxydiert worden ist.

Di-p-brombenzhydrazidoäthyläther,



5 g Dibrombenzhydrazidchlorid wurden mit einer durch Lösen von 2 g metallischem Na in absolutem Alkohol gewonnenen Natriumäthylatlösung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrierte Lösung wurde ein-

gedampft, wobei sich der Hydrazidoäther in schwammiger Form abschied. Beim Einengen der Mutterlaugen wurden noch weitere Mengen erhalten. Der Körper kristallisiert aus Alkohol in feinen Nädelchen, die beim Absaugen verfilzen. Schmelzp. 111°.

0,2034 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 11,5° und 756 mm Druck.

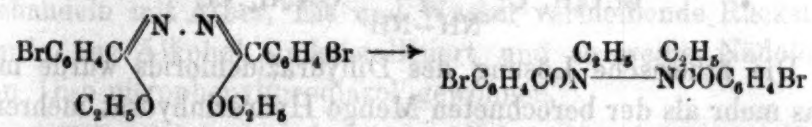
	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2$:	Gefunden:
N	6,16	6,16 %.

Dibrombenzhydrazidoäthyläther löst sich in Alkohol und Äther und kristallisiert aus letzterem in zentimeterlangen Spießen.

0,5 g des Äthers wurden in geschlossenem Rohre mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Wasser 4 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entzündete sich das entweichende Chloräthyl und verbrannte mit der charakteristischen grüngesäumten Flamme. Der Inhalt bestand aus schönen Blättchen von Brombenzoësäure und einer wasserklaren Flüssigkeit. Brombenzoësäure wurde abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und durch den Schmelzpunkt identifiziert. Das im Filtrat gelöste salzsaure Hydrazin wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt:

Berechnet: Benzalazin = 0,228 g,
Gefunden: „ = 0,208 g.

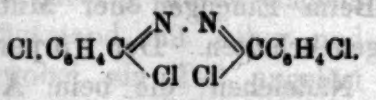
Der Äther wird also in Hydrazin, Brombenzoësäure und Alkohol bezw. Chloräthyl gespalten; hierdurch ist erwiesen, daß in der Tat ein Hydrazidoäther vorliegt und nicht etwa eine Umlagerung des O-Derivates in ein N-Derivat:



stattgefunden hat, da dann nicht Hydrazin, sondern Äthylhydrazin oder symmetrisches Diäthylhydrazin als Spaltungsprodukt hätte auftreten müssen.

0,5 g Dibrombenzhydrazidoäther wurden im Bombenrohr mit 3—4 ccm alkoholischem Ammoniak eine Stunde lang auf 200° erhitzt. Das gebildete Di-p-bromphenylpyrrodiazol hatte sich ausgeschieden und stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt 254° vollständig mit dem durch Umsetzung von Di-p-brombenzhydrazidchlorid mit alkoholischem Ammoniak gewonnenen Produkt überein.

Di-p-Chlorbenzhydrazidchlorid,



Di-p-Chlorbenzoylhydrazin (bei 130° getrocknet) wurde mit der $1^1/_2$fachen Menge fein gepulvertem Phosphorpentachlorid innig gemischt und unter zeitweiligem Umrühren im Ölbade auf 115° erhitzt. Die dünnflüssige Masse erstarrte beim Erkalten strahlig kristallinisch und wurde mit Äther versetzt. Der Überschuß an Phosphorpentachlorid und das gebildete Oxychlorid wurden unter guter Kühlung durch Eis zersetzt, die ätherische Lösung einigemale mit Eiswasser durchgeschüttelt, um jede Spur von Säure zu entfernen und die Lösung dann eingeengt. Das Dihydrazidchlorid wurde so in großen, glänzenden Kristallen gewonnen.

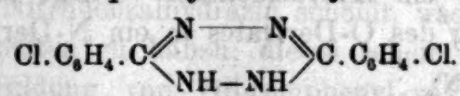
0,1654 g Substanz gaben 11,75 ccm N bei 17° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_2Cl_4$:	Gefunden:
N	8,09	8,12 %.

Di-p-Chlorbenzhydrazidchlorid schmilzt bei 125° und löst sich in Äther und heißem Alkohol mit grünlicher Farbe.

Wird beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung erst nach einiger Zeit unter Bildung von Chlorsilber zersetzt.

Di-p-Chlorphenyl-v-Dihydrotetrazin,



Die ätherische Lösung des Dihydrazidchlorids wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdunsten des Äthers schied sich das Dihydrotetrazin in gelben Kristallen ab, die abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert wurden.

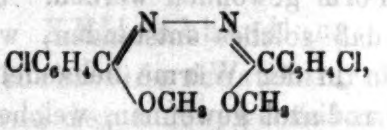
0,1698 g Substanz gaben 26,6 ccm N bei 13° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4Cl_2$:	Gefunden:
N	18,36	18,39 %.

Di-p-Chlorphenyl-v-Dihydrotetrazin schmilzt bei 215° unter deutlicher Rotfärbung, die schwächer schon vorher bemerkbar ist. Ist löslich in Benzol, Äther und Alkohol. Reduziert alkoholische Silbernitratlösung schon in der Kälte,

indem die Lösung sich deutlich rot färbt (Tetrazin). Die heiße benzolische Lösung wird durch einen Tropfen Amylnitrit intensiv rot gefärbt, und es scheiden sich blaustichig-rot gefärbte Kristallblättchen ab. In alkoholischer Lösung tritt die Oxydation schon an der Luft ein.

Di-p-Chlorbenzhydrazidomethyläther,



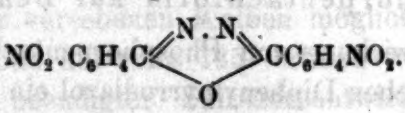
wurde dargestellt durch Umsetzung des Hydrazidchlorids mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung.

0,1542 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 13° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2Cl_2$:	Gefunden:
N	8,30	8,27 %.

Schmelzp. 162°. Ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Di-o-Nitrophenylfurodiazol,



Aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Di-o-nitrobenzoylhydrazin konnte das entsprechende Hydrazidchlorid zunächst nicht herausgearbeitet werden. Der nach Behandeln mit Äther, Eis und Wasser verbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und so weiße Nädelchen von Di-o-nitrophenylfurodiazol gewonnen.

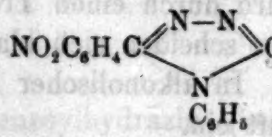
0,1556 g Substanz ergaben 24 ccm N bei 16° und 760,5 mm Druck.

0,1738 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3452 g O_2 und 0,0432 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8N_4O_5$:	Gefunden:
C	53,84	54,17 %
H	2,58	2,78 „
N	17,94	17,99 „.

Schmelzp. 195°. Ist schwer löslich in heißem Alkohol, etwas löslich in Äther. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Fällung einer Doppelverbindung.

Phenyl-di-m-nitrophenylpyrrodiazol,



Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di-m-Nitrobenzoylhydrazin konnte das Chlorid zunächst nicht in analysenreiner Form gewonnen werden. Um aber den Beweis zu bringen, daß solches entstanden, wurde das unreine Produkt mit Anilin in der Wärme behandelt und so Phenyl-di-m-nitrophenylpyrrodiazol gewonnen, welches aus Alkohol in feinen Nädelchen kristallisiert, die beim Absaugen verfilzen.

0,1864 g Substanz gaben 29,6 ccm N bei 22° und 756,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}N_5O_4$:	Gefunden:
N	18,09	17,90 %

Schmelzp. 215°. Ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydrazid.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydrazid konnte neben Diphenylpyrrodiazol ein phosphorhaltiger Körper gewonnen werden, der, aus Alkohol umkristallisiert, einen mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnden Schmelzpunkt von etwa 220° zeigte. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{21}H_{19}N_6O_3P$ stimmende Werte.

0,1887 g Substanz ergaben 31 ccm N bei 15° und 755 mm Druck.
0,1860 g Substanz gaben 0,0460 g $Mg_2P_2O_7$.
0,1271 g Substanz gaben 0,0320 g $Mg_2P_2O_7$.

	Ber. für $P(N.NHCOC_6H_5)(NNHCOC_6H_5)(NHNHCOC_6H_5)$:	Gefunden:	
N	19,35	19,11	— %
P	7,14	6,89	7,02 „

65. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

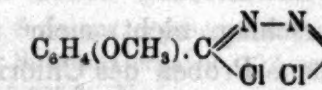
XXII. Abhandlung:

Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren und der α-Naphtoësäure;

von

Adolf Bambach.[1])

Dimethoxybenzhydrazidchlorid,



30 g gut getrocknetes Dimethoxybenzoylhydrazin[2]) wurden mit 75 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben möglichst vermischt und vorsichtig im Ölbad auf etwa 135° erhitzt, wobei Verflüssigung eintrat. Nach beendigter Salzsäureentwicklung wurde das erkaltete und zum Teil erstarrte Reaktionsprodukt mit Äther überschichtet und unter guter äußerer Kühlung zur Zersetzung

---

[1]) A. Bambach: „Über Dihydrazidchloride". Inaug.-Diss. Heidelberg 1905. R. Rössler.

[2]) Dimethoxybenzoylhydrazin wurde nach Schotten-Baumann durch Umsetzung von Anissäurechlorid (2 Mol.) mit Hydrazinsulfat (1 Mol.) in Gegenwart verdünnter Kalilauge (4 Mol.) dargestellt. Farblose Kristalle vom Schmelzp. 224° aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

0,1464 g Substanz ergaben 12,0 ccm N bei 14° und 755 mm Druck.
0,1425 g Substanz ergaben 0,3335 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1956 g Substanz ergaben 0,4582 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
C	64,0	63,89 %
H	5,3	5,49 „
N	9,3	9,57 „.

Das in geringer Menge als Nebenprodukt entstehende Methoxybenzoylhydrazin wurde durch Ausschütteln mit Benzaldehyd in Form

des gebildeten Phosphoroxychlorids und nicht in Reaktion getretenen Phosphorpentachlorids vorsichtig mit Eisstückchen versetzt. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen kalten Wassers, zuletzt unter Zusatz von etwas Bikarbonat, von Säure befreit und über Chlorcalcium getrocknet. Das beim Behandeln mit Äther und Wasser zum Teil ungelöst gebliebene Dimethoxyphenylfurodiazol wurde durch Filtration getrennt und durch Kristallisation aus Alkohol rein erhalten. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet, wobei sich zunächst noch Furodiazol, dann durch dieses mehr oder weniger verunreinigtes Dimethoxybenzhydrazidchlorid abschied. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther oder Alkohol gelang es zwar, das Chlorid soweit von Furodiazol zu befreien, daß letzteres durch den in alkoholischer Silbernitratlösung schon in der Kälte sofort entstehenden Niederschlag nicht mehr nachgewiesen werden konnte. So gewonnene Proben des Chlorids schmolzen auffallenderweise bei verschiedenen Temperaturen, die zwischen 130° und 150° schwankten, und ohne daß durch weiteres Umkristallisieren ein einheitlicher Schmelzpunkt erzielt worden wäre. Da die Analyse auch der etwas niedriger schmelzenden Produkte stimmende Zahlen ergab, scheinen Spuren einer Verunreinigung den Schmelzpunkt merklich herunterzudrücken.

0,1508 g Substanz ergaben 0,1293 g AgCl.
0,1707 g Substanz ergaben 12 ccm N bei 19° und 760 mm Druck.
0,1634 g Substanz ergaben 0,3402 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3N_2Cl_2$:	Gefunden:
C	56,97	56,78 %
H	4,15	4,28 „
N	8,3	8,09 „
Cl	21,03	21,20 „.

---

der Benzalverbindung gewonnen. Diese stellt, aus Alkohol umkristallisiert, schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 198° dar.

0,1694 g Substanz ergaben 16,4 ccm N bei 18° und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
N	11	11,07 %.

Benzalmethoxybenzoylhydrazin ist leicht in Alkohol, wenig in Äther, kaum in Ligroïn löslich, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt Spaltung ein, wie an dem Benzaldehydgeruch zu erkennen ist.

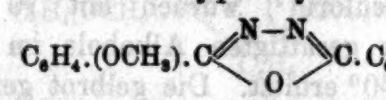
Dimethoxybenzhydrazidchlorid ist in Äther und heißem Alkohol mit grünlicher Färbung löslich und kristallisiert aus diesen Lösungsmitteln in Nädelchen oder Blättchen; es ist unlöslich in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schön goldgelber Farbe, wodurch selbst geringe Spuren zu erkennen und von Furodiazol, das sich farblos löst, zu unterscheiden sind. Mit alkoholischer Silbernitratlösung entsteht beim Erhitzen oder auch längerem Stehen in der Kälte ein weißer Niederschlag von Chlorsilber.

Die Ausbeuten an reinem Dihydrazidchlorid waren schlecht, indem als Hauptprodukt unter den gewählten Versuchsbedingungen stets Dimethoxyphenylfurodiazol erhalten wurde. Daneben konnte einmal auch ein aus Alkohol in grünen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 185° kristallisierender Körper herausgearbeitet werden:

0,1658 g Substanz ergaben 0,2249 g AgCl, entsprechend 33,54 % Cl.
0,1685 g Substanz ergaben 10,5 ccm N bei 20° und 755 mm Druck, entsprechend 7,085 % N

und ein anderes Mal ein weißer chlorhaltiger Körper, der unscharf bei 210° schmolz.

Dimethoxyphenylfurodiazol,



Wie schon erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethoxybenzoylhydrazin als Hauptprodukt Dimethoxyphenylfurodiazol, welches aus Alkohol in glänzenden weißen Nadeln vom Schmelzp. 164° kristallisiert.

0,1534 g Substanz ergaben 13,5 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.
0,1494 g Substanz ergaben 0,374 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
C	68,1	68,27 %
H	5,0	5,24 „
N	9,9	10,05 „.

Dimethoxyphenylfurodiazol ist leicht in Alkohol, schwerer in Äther löslich, unlöslich in Wasser.

Mit alkoholischer Silbernitratlösung entsteht schon in der Kälte ein weißer, flockiger Niederschlag der Silbernitratdoppelverbindung, welche bei 233° schmilzt.

0,1688 g Substanz ergaben 0,04 g Ag.

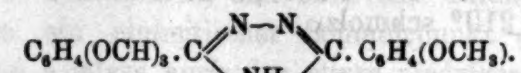
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_2AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	23,89	23,69 %.

Diese fällt aus heißem Alkohol als seidenartige weiße Masse aus, die sich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, violett färbt.

Dimethoxyphenylfurodiazol wird auch in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen von Dimethoxybenzoylhydrazin mit Thionylchlorid am Rückflußkühler erhalten. Das Erhitzen wird im Vakuum zu Ende geführt, um das überschüssige Thionylchlorid zu entfernen, der Rückstand dann aus Alkohol umkristallisiert.

Auch durch Erhitzen des sek. Hydrazids der Anissäure auf 260° wird das entsprechende Furodiazol gewonnen. Die etwas dunkel gefärbte Masse liefert, mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, das reine Präparat vom Schmelzp. 164°.

Dimethoxyphenylpyrrodiazol,



3,5 g Dihydrazidchlorid[1]) wurden mit 10 ccm in der Kälte mit Ammoniak gesättigten Alkohols im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die gelbrot gefärbte Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Salmiak getrennt und eingedunstet. Dem Rückstand wurde das gebildete Pyrrodiazol mittels verdünnter Natronlauge entzogen, während etwa dem Chlorid beigemengtes oder bei der Reaktion entstandenes Furodiazol zurückblieb. Aus der natronalkalischen Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz verdünnter Essigsäure Dimethoxyphenylpyrrodiazol ausgefällt und so 1,5 g Rohprodukt gewonnen. Dieses wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die so gewonnenen weißen Blättchen, daneben

[1]) Bei diesen und den folgenden Versuchen gelangte furodiazolhaltiges Dihydrazidchlorid zur Verwendung, da die Trennung des Furodiazols von den entstehenden Produkten bequemer war, als die von Chlorid und Furodiazol.

auch schöne rhombische Kristalle, schmelzen bei langsamem Erhitzen bei 180°—182°. Taucht man eine Probe in das auf 150° erwärmte Schwefelsäurebad ein, so tritt schon bei dieser Temperatur Verflüssigung ein, was auf einen Kristallwasser- oder Alkoholgehalt schließen läßt.

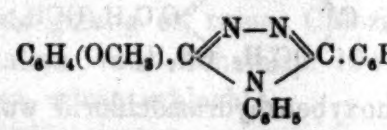
0,1226 g Substanz, bei 100° getrocknet, ergaben bei 23° und 745 mm Druck 16,5 ccm N.

0,1460 g Substanz, bei 100° getrocknet, ergaben 0,3668 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3$:	Gefunden:
C	68,3	68,52 %
H	5,3	5,56 „
N	14,9	14,85 „.

Dimethoxyphenylpyrrodiazol ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak, bei gelindem Erwärmen auch in konzentrierter Sodalösung auf und wird durch Zusatz von Säuren wieder ausgefällt. Gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

N-phenyldimethoxyphenylpyrrodiazol,



5 g Dimethoxybenzhydrazidchlorid wurden mit 10 g Anilin in einem Rundkolben im Luftbade auf 180° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, und das erkaltete Reaktionsprodukt dann in verdünnte Salzsäure gegeben, wobei das überschüssige Anilin in Lösung ging. Die sich abscheidenden braunweißen Flocken wurden abgesaugt und aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert. Man erhält so weiße, seidenglänzende Fäden, die bei langsamem Erhitzen bei 250° schmelzen und ein Molekül Kristallalkohol enthalten, aber schon beim Trocknen im Exsikkator einen geringen Teil desselben verlieren. Ausbeute 4 g.

0,161 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 20° und 755 mm Druck.

0,1506 g Substanz gaben 0,3931 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.

0,8516 g Substanz (lufttrocken) verloren, bis zu konstantem Gewicht getrocknet, 0,0883 g.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_2N_3 + C_2H_5OH$:	Gefunden:
C	71,46	71,19 %
H	6,20	6,2 „
N	10,45	10,73 „
C_2H_5OH	11,4	10,37 „.

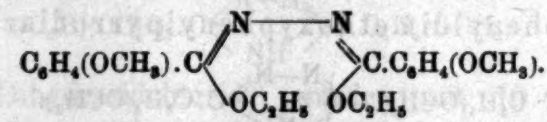
Von der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

0,1608 g Substanz 16,5 ccm N bei 21° und 765 mm Druck.
0,1314 g Substanz 0,3566 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_2N_3$:	Gefunden:
C	73,9	74,01 %
H	5,31	5,33 „
N	11,8	11,76 „.

N-phenyldimethoxyphenylpyrrodiazol löst sich leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol, ist schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien, etwas löslich in Säuren. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung nach einigem Stehen einen flockigen Niederschlag.

Dimethoxybenzhydrazidoäthyläther,



2 g reines Dimethoxybenzhydrazidchlorid wurden in ätherischer Lösung mit 1,5 g Natriumäthylat zwei Stunden lang erhitzt. Die von dem gebildeten Kochsalz abfiltrierte Lösung wurde eingeengt. Die sich abscheidenden Kristalle wurden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol in Form schöner weißer Nädelchen (0,6 g) erhalten, die bei 116°—117° schmolzen.

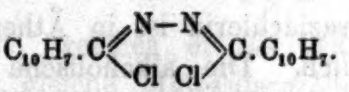
0,1268 g Substanz ergaben 9,0 ccm N bei 20° und 751 mm Druck.
0,1204 g Substanz ergaben 0,2987 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4N_2$:	Gefunden:
C	67,4	67,66 %
H	6,7	6,98 „
N	7,9	8,02 „.

Dimethoxybenzhydrazidoäther ist sehr leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Benzol, unlöslich in Wasser, löslich in konzentrierter Salzsäure.

Es wird durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure gespalten.

Di-α-naphthydrazidchlorid,



Aus α-Naphtoësäure (Schmelzp. 160°) wurde mittels Phosphorpentachlorid, oder besser mittels Thionylchlorid α-Naphtoylchlorid und aus diesem mit Hydrazinsulfat und Kalilauge symmetrisches Dianaphtoylhydrazin[1]) vom Schmelzp. 260° dargestellt.

30 g gut getrockneten Dihydrazids wurden mit 125 g Phosphorpentachlorid innig gemischt und im Ölbad allmählich auf 130° erhitzt, bis Verflüssigung eintrat. Die erkaltete Masse wurde mit Äther und Eiswasser behandelt, die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Wasser von Säure befreit und über Chlorcalcium getrocknet, sodann nach und nach eingedunstet. Durch wiederholte sorgfältige fraktionierte Kristallisation der sich zunächst amorph ausscheidenden Reaktionsprodukte gelang es, reines Chlorid in bernsteinfarbenen derben Kristallen vom Schmelzp. 104°—105° zu erhalten. Die Ausbeuten waren schlechte.

0,211 g Substanz ergaben 14,2 ccm N bei 20° und 755 mm Druck.
0,1735 g Substanz ergaben 0,1306 g AgCl.
0,1722 g Substanz ergaben 0,4432 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.

---

[1]) Vergl. Zinsser: „Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure und α-Naphtoësäure in heterocyklische Verbindungen". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. K. Rössler.

α-Naphtoylhydrazid. Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 166°.

Benzalnaphtoylhydrazid. Feine verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 224°.

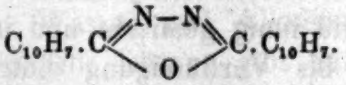
o-Oxybenzalnaphtoylhydrazid. Feine verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 235°.

symm. Di-α-naphtoylhydrazin aus Naphtoësäureäthylester und Hydrazinhydrat, aus Naphtoylhydrazid und Jod und aus Naphtoylchlorid, Hydrazinsulfat und Kalihydrat. Auch in heißem Alkohol schwer lösliches Pulver. Schmelzp. 260°.

	Berechnet für $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$:	Gefunden:
C	70,03	70,19 %
H	3,71	3,98 „
N	7,44	7,64 „
Cl	18,80	18,61 „.

Di-α-naphthydrazidchlorid ist in Äther und Alkohol mit grüner Farbe löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung in der Kälte bei längerem Stehen, sofort beim Erhitzen einen Niederschlag von Chlorsilber. Konzentrierte Schwefelsäure löst Di-α-naphthydrazidchlorid mit schöner orangegelber Farbe.

Di-α-naphtylfurodiazol,



Der beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Dinaphtoylhydrazin mit Äther und Eiswasser verbleibende Rückstand, sowie die beim Eindunsten der ätherischen Lösung sich zuerst abscheidenden höher schmelzenden Anteile wurden aus Alkohol oder besser Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das sich ausscheidende Kristallpulver zeigte den Schmelzp. 175°.

0,1660 g Substanz ergaben 12,5 ccm N bei 17° und 744 mm Druck.
0,1572 g Substanz ergaben 0,4722 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

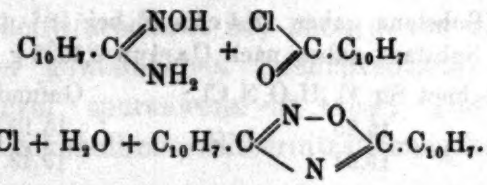
	Berechnet für $C_{22}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	82,0	81,92 %
H	4,3	4,48 „
N	8,7	8,56 „.

Dinaphtylfurodiazol ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, wobei die Lösungen violette Fluoreszenz zeigen. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

Ekstrand[1]) hat aus α-Naphtamidoxim durch Einwirkung von α-Naphtoylchlorid ein Produkt erhalten, dessen Bildung er die folgende Gleichung zugrunde legt:

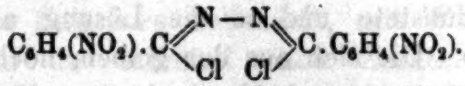
---

[1]) Ber. 20, 226 (1887).



Dieses Produkt, welches er als $\beta\beta$-Naphtazoxim bezeichnet, zeigt die gleiche Molekulargröße und auffallender Weise den gleichen Schmelzpunkt, 175°, anscheinend auch die gleichen Eigenschaften wie das aus Di-α-naphtoylhydrazin gewonnene Di-α-naphtfurodiazol. Daß dieses letztere die angegebene Konstitution als bb_1-Furodiazol besitzt und bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht etwa eine Umlagerung stattgefunden hat, geht daraus hervor, daß bei der Spaltung mit Säuren bei höherer Temperatur Hydrazin gewonnen wird. Sollten sich die beiden Körper als in der Tat identisch erweisen, so müßte bei der Einwirkung von α-Naphtoylchlorid auf α-Naphtamidoxim eine Art Beckmannscher Umlagerung eingetreten sein.

Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid,



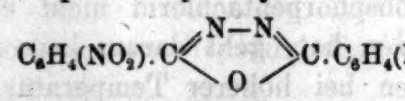
Symmetrisches Di-p-nitrobenzoylhydrazin wurde aus p-Nitrobenzoylchlorid, das mittels Thionylchlorid aus p-Nitrobenzoësäure hergestellt war, und den berechneten Mengen Hydrazinsulfat und Kalilauge gewonnen. 75 g p-Nitrobenzoësäure ergaben so 70 g Dihydrazid vom Schmelzp. 284° bis 285°. 10 g Dihydrazid, mit 20 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid innig vermischt, wurden in einem Kolben im Ölbad auf 150° bis zur Verflüssigung erhitzt. Die erkaltete Masse wurde mit Äther und Eiswasser behandelt, doch löste sich in dem Äther nur wenig Chlorid auf, das nach Eindunsten des Lösungsmittels gewonnen wurde. Der nicht in Lösung gegangene Rückstand bestand fast nur aus Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid neben unverändert gebliebenem Di-p-nitrobenzoylhydrazin. Ersteres wurde aus Xylol und Aceton in schönen zitronengelben Nadeln bequem rein erhalten; aus Aceton schieden sich auch große rhombische Kristalle, die nicht ganz scharf bei etwa 187° schmelzen, ab.

0,2148 g Substanz gaben 28,4 ccm N bei 18° und 753 mm Druck.
0,1304 g Substanz gaben nach Carius 0,1025 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_4N_4Cl_2$:	Gefunden:
N	15,25	15,12 %
Cl	19,34	19,43 „.

Das Chlorid zeigt den Schmelzp. 187°, ist unlöslich in Wasser, löst sich in Aceton und Xylol, wenig in Alkohol und Äther. Mit alkoholischer Silbernitratlösung reagiert die alkoholische Chloridlösung in der Kälte nicht, beim Erhitzen nur sehr langsam.

Di-p-nitrophenylfurodiazol,



Bei der Hydrazidchloriddarstellung wurde Furodiazol als Nebenprodukt nicht erhalten; dasselbe läßt sich aber leicht durch Kochen des Hydrazidchlorids mit alkoholischer Silbernitratlösung gewinnen. Das Chlorid wurde in viel Aceton und Alkohol gelöst und mit alkoholischer Silbernitratlösung zwei Tage lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei das Aceton nach und nach verdunstete und so die Lösung allmählich konzentriert wurde. Die sich aus der gelben, noch etwas Chlorid enthaltenden Lösung ausscheidende braune Masse wurde mit wäßrigem Ammoniak zweimal ausgekocht, abgesaugt, getrocknet und aus viel Aceton, Benzol oder Chloroform umkristallisiert. So wurden schillernde Blättchen von gelbbrauner Farbe erhalten, die bei 302° schmolzen.

Di-p-nitrophenylfurodiazol wird bei weitem bequemer durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Di-p-nitrobenzoylhydrazin erhalten. Nach kurzem Erhitzen wird das überschüssige Thionylchlorid abgedunstet und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Die sich ausscheidenden glänzenden, schwach rosa gefärbten Blättchen zeigen wieder den Schmelzpunkt 302°.

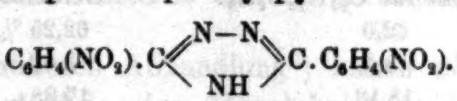
0,1676 g Substanz ergaben 26,9 ccm N bei 22° und 744 mm Druck.
0,1560 g Substanz ergaben 0,3090 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_5N_4$:	Gefunden:
C	53,8	54,02 %
H	2,6	2,86 „
N	17,9	17,79 „.

Di-p-nitrophenylfurodiazol ist, auch in der Hitze, schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in heißem Nitrobenzol, spurenweise in Äther. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

Der Versuch, Di-p-nitrobenzoylhydrazin durch Erhitzen in Furodiazol überzuführen, verlief ergebnislos, da selbst bei Zusatz von Chlorzink Verkohlung eintrat.

Di-p-nitrophenylpyrrodiazol,



Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid wurde mit alkoholischem Ammoniak im Rohr zwei Tage lang auf 200° erhitzt. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle, sowie der Rückstand der eingedampften alkoholischen Lösung wurden in schwach erwärmter Natronlauge gelöst. Aus der rotgefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten rote Kristalle ab, die das Natriumsalz des Pyrrodiazols darstellten. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und aus Alkohol nach Zusatz von Tierkohle wiederholt umkristallisiert, wobei schließlich weiße Nadeln vom Schmelzp. 256° verblieben, die in ihren Eigenschaften mit dem schon von Pinner[1]) aus Di-p-nitrobenzenylhydrazidin durch Kochen mit Eisessig dargestellten und als 2,5-Di-p-nitrophenyl-1,3,4-Triazol bezeichneten Produkt übereinstimmten.

N-Phenyldi-p-nitrophenylpyrrodiazol,

5 g Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid wurden mit 20 g Anilin im Luftbad auf 180° ½ Stunde lang erhitzt, das erkaltete Reaktionsprodukt dann in verdünnte wäßrige Salzsäure zur Lösung des überschüssigen Anilins gegeben. Die sich aus-

[1]) Ann. Chem. 298, 52 (1897).

scheidenden hellbraunen Flocken wurden abfiltriert, getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt, der die braune Verunreinigung aufnimmt, ohne erhebliche Mengen Pyrrodiazols zu lösen. Der abfiltrierte weiße Rückstand wird nun aus Aceton umkristallisiert; aus der Lösung scheiden sich weiße filzige Fäden vom Schmelzp. 270° aus. Aus Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig werden kleine derbe Kristalle gewonnen.

0,1948 g Substanz ergaben 30,65 ccm N bei 15° und 742 mm Druck.
0,1623 g Substanz ergaben 0,3705 g CO_2 und 0,053 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4N_8$:	Gefunden:
C	62,0	62,25 %
H	3,4	3,66 „
N	18,12	17,98 „.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton, Benzol und Äther. Die heiße alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag der Silbernitrat-Doppelverbindung.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig.

Beiträge zur Kenntnis der Thiooxyfettsäureanilide;

von

H. Beckurts und G. Frerichs.

In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir nachgewiesen, daß sich die Anilide der Thioglykolsäure leicht darstellen lassen durch Einwirkung von Ammoniak oder Alkalien auf diejenigen Verbindungen, welche entstehen, wenn man Rhodanessigsäure auf primäre Arylamide einwirken läßt. Letztere Verbindungen sind, wie zuerst von Rizzo[1]) festgestellt worden ist, Anilide der Carbaminthioglykolsäure, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix}$$

Wie wir nachgewiesen haben, wird durch die Einwirkung von Ammoniak oder von Alkalien aus diesen Verbindungen Cyansäure abgespalten:

$$\begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix} = CONH + CH_2SHCONHC_6H_5.$$

Wir haben die von uns begonnenen Untersuchungen im Verein mit mehreren Mitarbeitern fortgesetzt und auf die Homologen der Thioglykolsäure und des Anilins ausgedehnt.

I.

Die Anilide der Thioglykolsäure, der α-Thiomilchsäure und der α-Thiooxybuttersäure wurden von

L. Hartwig

untersucht, und zwar wurde die Untersuchung ausgedehnt auf die Einwirkung von Halogenalkylen, von Chlorkohlensäure-

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 172 (1902).

estern, von Quecksilberchlorid und von salpetriger Säure auf die genannten Anilide.

Das Wasserstoffatom der SH-Gruppe ist sehr leicht durch Alkylradikale ersetzbar, wenn man die Thiooxyfettsäureanilide in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge auflöst und die Lösung mit der berechneten Menge Halogenalkyl einige Stunden lang erhitzt, entweder im geschlossenen Rohr oder auch im offenen Kolben mit Rückflußkühler, je nach dem Siedepunkt des angewandten Halogenalkyls.

Methylthioglykolsäureanilid, $CH_3SCH_2CONHC_6H_5 = C_9H_{11}NSO$.

1,67 g Thioglykolsäureanilid wurden in 20 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit Jodmethyl im geringen Überschuß im geschlossenen Rohr eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte die Flüssigkeit keine alkalische Reaktion mehr und unverändertes Thioglykolsäureanilid war mit Hilfe von ammoniakalischer Kupferlösung nicht mehr nachzuweisen. Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt, wodurch zuerst eine ölige Abscheidung hervorgerufen wurde, die bald kristallinisch erstarrte. Durch Auflösen in kaltem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser bis zur schwachen Trübung wurde das Methylthioglykolsäureanilid in Form farbloser Blättchen erhalten, welche bei 74° schmolzen, leicht in Alkohol und Äther löslich, in Wasser dagegen unlöslich waren.

0,0884 g Substanz gaben 0,1930 g CO_2 = 59,54 % C und 0,0470 g H_2O = 5,9 % H.

Berechnet für die Formel $C_9H_{11}NSO$:
C = 59,67, H = 6,07 %.

n-Propylthioglykolsäureanilid, $CH_3CH_2CH_2SCH_2CONHC_6H_5 = C_{11}H_{15}NSO$.

5 g Thioglykolsäureanilid wurden in 60 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge gelöst und nach Zusatz von 3,8 g n-Propylbromid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis unverändertes Thioglykolsäureanilid nicht mehr nachzuweisen war. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren in der bei der Methylverbindung beschriebenen

Weise wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 57° schmolzen und sich gegen Lösungsmittel verhielten wie die Methylverbindung.

I. 0,2217 g Substanz gaben 0,5144 g CO_2 = 63,28 % C und 0,1400 g H_2O = 7,02 % H.

II. 0,1968 g Substanz gaben 0,2234 g SO_4Ba = 15,58 % S.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO$:
C = 63,16, H = 7,17, S = 15,31 %.

Isopropylthioglykolsäureanilid, $(CH_3)_2CHSCH_2CONHC_6H_5 = C_{11}H_{15}NSO$.

Dasselbe wurde dargestellt aus Thioglykolsäureanilid und Isopropylbromid in analoger Weise wie die n-Propylverbindung. Es bildet flache Nadeln, welche bei 67° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie die Methylverbindung verhalten.

I. 0,2151 g Substanz gaben 0,4996 g CO_2 = 63,34 % C und 0,1334 g H_2O = 6,89 % H.

II. 0,2232 g Substanz gaben 0,2527 g SO_4Ba = 15,54 % S.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO$:
C = 63,16, H = 7,17, S = 15,31 %.

Äthylenthioglykolsäureanilid, $C_2H_4(SCH_2CONHC_6H_5)_2 = C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus Thioglykolsäureanilid und Äthylenbromid in analoger Weise wie die Propylverbindungen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es bildet leichte farblose Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,2311 g Substanz gaben 0,5082 g CO_2 = 59,97 % C und 0,1128 g H_2O = 5,42 % H.

II. 0,1893 g Substanz gaben 0,2473 g SO_4Ba = 17,93 % S.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$:
C = 60,06, H = 5,55, S = 17,78 %.

Propylenthioglykolsäureanilid, $C_3H_6(SCH_2CONHC_6H_5)_2 = C_{19}H_{22}N_2S_2O_2$.

In analoger Weise aus Thioglykolsäureanilid und Propylenbromid dargestellt wie die Äthylenverbindung, bildet die Propylenverbindung farblose Nadeln, welche bei 154°—155° schmelzen und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Äthylenverbindung.

I. 0,2196 g Substanz gaben 0,4894 g CO_2 = 60,77 % C und 0,1134 g H_2O = 5,73 % H.
II. 0,1824 g Substanz gaben 0,2294 g SO_4Ba = 17,26 % S.

Berechnet für die Formel $C_{19}H_{22}N_2S_2O_2$:
C = 60,96, H = 5,88, S = 17,11 %.

Carboxymethylthioglykolsäureanilid, $CH_3OOCSCH_2CONHC_6H_5 = C_{10}H_{11}NSO_3$.

3,3 g Thioglykolsäureanilid wurden in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester in geringem Überschuß versetzt. Schon in der Kälte trat die Umsetzung ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde. Die durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene Verbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie bildet farblose Nadeln, welche bei 83° schmelzen, leicht in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind.

I. 0,2179 g Substanz gaben 0,4288 g CO_2 = 53,66 % C und 0,0924 g H_2O = 4,72 % H.
II. 0,1870 g Substanz gaben 0,1970 g SO_4Ba = 14,46 % S.
III. 0,1047 g Substanz gaben bei 24° und 755 mm Druck 5,9 ccm feuchten N = 6,28 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{11}NSO_3$:
C = 53,34, H = 4,88, S = 14,22, N = 6,22 %.

Benzylthioglykolsäureanilid, $C_6H_5CH_2SCH_2CONHC_6H_5 = C_{15}H_{15}NSO$.

Dargestellt aus Thioglykolsäureanilid und Benzylchlorid wie die Propylverbindung, bildet die Benzylverbindung farblose flache Nadeln, welche bei 73,5° schmelzen, in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

I. 0,2074 g Substanz gaben 0,5336 g CO_2 = 70,16 % C und 0,1064 g H_2O = 5,70 % H.
II. 0,2093 g Substanz gaben 0,1940 g SO_4Ba = 12,72 % S.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{15}NSO$:
C = 70,04, H = 5,83, S = 12,45 %.

Benzylidenthioglykolsäureanilid, $C_6H_5CH(SCH_2CONHC_6H_5)_2 = C_{23}H_{22}N_2S_2O_2$.

Es wurde zunächst versucht, diese Verbindung durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Thioglykolsäureanilid in

alkalischer, alkoholischer Lösung darzustellen. Die Umsetzung war keine vollständige und der Versuch verlief ohne das gewünschte Resultat. Leicht wurde die Verbindung erhalten durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Thioglykolsäureanilid. Beide Komponenten wurden zusammen in einem Kolben längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs klare Lösung erstarrte nach etwa 3—4 stündigem Erhitzen zu einer Kristallmasse. Der überschüssige Benzaldehyd wurde durch Auswaschen mit Äther entfernt und die Kristalle aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so farblose Nadeln erhalten, welche bei 182° schmolzen.

I. 0,2463 g Substanz gaben 0,5895 g CO_2 = 65,27 % C und 0,1112 g H_2O = 5,02 % H.

II. 0,1972 g Substanz gaben 0,2198 g SO_4Ba = 15,30 % S.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{22}N_2S_2O_2$:
C = 65,40, H = 5,21, S = 15,17 %.

Nitrosothioglykolsäureanilid, $NOSCH_2CONHC_6H_5 = C_8H_8N_2SO_2$.

Da freie Thioglykolsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefert[1]), wurde der Versuch gemacht, auch eine Nitrosoverbindung des Thioglykolsäureanilids darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Lösung von Thioglykolsäureanilid mit der genügenden Menge einer wäßrigen Lösung von Kaliumnitrit versetzt und zu der Lösung allmählich verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Es trat zunächst Rotfärbung ein und nach kurzer Zeit schieden sich rote nadelförmige Kristalle in reichlicher Menge aus. Durch Zusatz von Alkohol wurden die Kristalle wieder in Lösung gebracht und zu der Lösung dann Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Nach einiger Zeit hatten sich lange rote Kristallnadeln abgeschieden, welche abgesogen, mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann sofort analysiert wurden, da beim Aufbewahren schon in kurzer Zeit eine freiwillige Zersetzung eintritt. Die Nitrosoverbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Ein Schmelzpunkt läßt sich

[1]) Beilstein I, S. 891.

nicht angeben, da der Körper, sobald er erwärmt wird, sich zu zersetzen beginnt.

I. 0,0924 g Substanz gaben 0,1117 g SO_4Ba = 16,54 % S.

II. 0,1040 g Substanz gaben bei 24° und 748 mm Druck 13,6 ccm feuchten N = 14,42 % N.

Berechnet für die Formel $C_8H_8N_2SO_2$:

S = 16,33, N = 14,28 %.

Eine eigentümliche Erscheinung bietet das Nitrosothioglykolsäureanilid insofern, als es beim Erwärmen oder allmählich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd abspaltet. Nach längerem Erwärmen auf 100°, bis keine braunen Dämpfe von NO_2 mehr bemerkbar waren, blieb ein Rückstand, welcher nach dem Umkristallisieren aus Eisessig alle Eigenschaften des Dithiodiglykolsäureanilids zeigte.

Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:

$$2\,NOSCH_2CONHC_6H_5 = 2\,NO + (SCH_2CONHC_6H_5)_2.$$

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Thioglykolsäureanilid.

Eine heiße, alkoholische Lösung von 6,5 g Thioglykolsäureanilid wurde mit einer Lösung von 4,5 g Quecksilberchlorid in Alkohol versetzt. Es schied sich sofort ein weißes mikrokristallinisches Pulver aus, welches abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Durch Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig wurden glänzende Kristallblättchen erhalten, welche beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzten.

0,1687 g Substanz gaben 0,1526 g SO_4Ba = 12,42 % S.

Die Formel $Hg(SCH_2CONHC_6H_5)_2$ verlangt 12,03 „ S.

Bei dem beschriebenen Versuch war das Thioglykolsäureanilid im Überschuß vorhanden. Bei einem zweiten Versuch wurde Quecksilberchlorid in ziemlich großem Überschuß angewandt. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen schied sich ein gelblich weißes, mikrokristallinisches Pulver aus, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war und deshalb nicht umkristallisiert werden konnte.

0,1680 g Substanz gaben 0,1010 g SO_4Ba = 8,14 % S.

Die Formel $Hg\begin{<}Cl\\SCH_2CONHC_6H_5\end{>}$ verlangt 7,97 % S.

Die Bestimmung des Chlors fiel etwa um 1 % zu niedrig aus, doch ist wohl anzunehmen, daß die erhaltene Verbindung der angegebenen Formel entspricht, vielleicht ist sie mit einer kleinen Menge der Verbindung $Hg(SCH_2CONHC_6H_5)_2$ verunreinigt.

Bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf Thioglykolsäureanilid in ammoniakalischer Lösung entsteht, wie wir früher beschrieben haben, Dithiodiglykolsäureanilid und eine Kupferverbindung von der Formel:

$$\begin{array}{l}Cu.SCH_2CONHC_6H_5\\|\\Cu.SCH_2CONHC_6H_5\end{array}$$

Eine analoge Quecksilberverbindung:

$$\begin{array}{l}Hg.SCH_2CONHC_6H_5\\|\\Hg.SCH_2CONHC_6H_5\end{array}$$

konnte nicht beobachtet werden, auch entstand bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Thioglykolsäureanilid kein Dithiodiglykolsäureanilid. Das Quecksilberchlorid wirkt also nicht wie Kupfersalz oxydierend, sondern es wird nur entweder das eine oder beide Chloratome durch die Gruppe $-SCH_2CONHC_6H_5$ ersetzt.

α-Methylthiomilchsäureanilid,

$$\begin{array}{l}CH_3CHCONHC_6H_5\\|\\SCH_3\end{array} = C_{10}H_{13}NSO.$$

1,8 g α-Thiomilchsäureanilid wurden in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit Jodmethyl im geringen Überschuß eine Stunde lang im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit schied sich ein kristallinischer Körper aus, der aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Die Verbindung bildet farblose glänzende Nadeln, welche bei 126° schmelzen.

0,1244 g Substanz gaben 0,2800 g CO_2 = 61,39 % C und 0,0736 g H_2O = 6,57 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{13}NSO$: C = 61,53, H = 6,66 %.

α n-Propylthiomilchsäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CHCONHC_6H_5 \\ | \\ SCH_2CH_2CH_3 \end{matrix} = C_{12}H_{17}NSO.$$

Dasselbe wurde aus α-Thiomilchsäureanilid und n-Propylbromid in analoger Weise dargestellt wie die Methylverbindung, jedoch nicht im geschlossenen Rohr, sondern im offenen Kölbchen auf dem Wasserbade.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden nadelförmige Kristalle erhalten, die bei 92° schmolzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1085 g Substanz gaben 0,2573 g CO_2 = 64,67 % C und 0,0733 g H_2O = 7,50 % H.

II. 0,2012 g Substanz gaben 0,2130 g SO_4Ba = 14,53 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}NSO$:
C = 64,57, H = 7,62, S = 14,35 %.

α-Isopropylthiomilchsäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CHCONHC_6H_5 \\ | \\ SCH(CH_3)_2 \end{matrix} = C_{12}H_{17}NSO.$$

In analoger Weise dargestellt wie die n-Propylverbindung, bildet die Isopropylverbindung farblose Nadeln, welche bei 84° schmelzen.

0,1868 g Substanz gaben 0,1988 g SO_4Ba = 14,61 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}NSO$: S = 14,35 %.

α-Äthylenthiomilchsäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CH_2SCONHC_6H_5 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CH_3CHSCONHC_6H_5 \end{matrix} = C_{20}H_{24}N_2S_2O_2.$$

Dasselbe wurde dargestellt wie die entsprechende Verbindung der Thioglykolsäure aus α-Thiomilchsäureanilid und Äthylenbromid. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln, welche bei 172°—174° schmelzen.

0,1069 g Substanz gaben 0,2414 g CO_2 = 61,58 % und 0,0574 g H_2O = 5,97 % H.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$:
C = 61,85, H = 6,18 %.

α-Propylenthiomilchsäureanilid,

$$\begin{array}{l} CH_3CHSCONHC_6H_5 \\ | \\ C_3H_6 \\ | \\ CH_3CHSCONHC_6H_5 \end{array} = C_{21}H_{26}N_2S_2O_2.$$

3,6 g α-Thiomilchsäureanilid wurden in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit 2,2 g Propylenbromid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis unverändertes Thiomilchsäureanilid nicht mehr nachweisbar war. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Bromkalium abfiltriert und die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Nach längerer Zeit schied sich ein zähes Öl ab, von welchem die überstehende Flüssigkeit abgegossen wurde. Das Öl wurde wieder in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, welches mit Äther gesättigt war. Dadurch wurde nur die neue Verbindung als Öl abgeschieden, während die letzten Spuren des überschüssigen Propylenbromids in Lösung blieben. Die ausgeschiedene ölige Verbindung wurde schließlich in Äther gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium entwässert und der Äther verdunstet. Es wurde auf diese Weise das α-Propylenthiomilchsäureanilid in Form eines schwach gelblich gefärbten zähen Öles erhalten, welches auch nach längerem Stehen keine Neigung zum Kristallisieren zeigte.

0,1438 g Substanz gaben 0,1654 g SO_4Ba = 15,79 % S.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$: S = 15,92 %.

α-Carboxymethylthiomilchsäureanilid,

$$\begin{array}{l} CH_3CHCONHC_6H_5 \\ | \\ SCOOCH_3 \end{array} = C_{11}H_{13}NSO_3.$$

Eine Lösung von α-Thiomilchsäureanilid in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wurde mit Chlorkohlensäuremethylester versetzt und die schon in der Kälte beginnende Umsetzung durch Erwärmen beendet. Durch Ausfällen mit Wasser und nachheriges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Körper in Form glänzender Blättchen erhalten, die bei 103,5° schmolzen. In Alkohol und Äther ist die Verbindung sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich.

I. 0,2014 g Substanz gaben 0,4092 g CO_2 = 55,41 % C und 0,0975 g H_2O = 5,37 % H.

II. 0,1985 g Substanz gaben 0,1936 g SO_4Ba = 13,39 % S.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_2$:
C = 55,23, H = 5,44, S = 13,39 %.

α-Benzylthiomilchsäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CHCONHC_6H_5 \\ | \\ SCH_2C_6H_5 \end{matrix} = C_{16}H_{17}NSO.$$

Dasselbe wurde aus α-Thiomilchsäureanilid und Benzylchlorid in analoger Weise dargestellt wie das Benzylthioglykolsäureanilid. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose flache Nadeln, welche bei 119,5° schmelzen.

0,1479 g Substanz gaben 0,3846 g CO_2 = 70,97 % C und 0,0832 g H_2O = 6,25 % H.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{17}NSO$:
C = 70,85, H = 6,27 %.

α-Benzylidenthiomilchsäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CHSCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ CHC_6H_5 \\ \cdot \\ CH_3CHSCONHC_6H_5 \end{matrix} = C_{25}H_{26}N_2S_2O_2.$$

In analoger Weise wie das Benzylidenthioglykolsäureanilid durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Thiomilchsäureanilid dargestellt und aus heißem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 187° schmelzen.

0,1431 g Substanz gaben 0,3519 g CO_2 = 67,06 % C und 0,0714 g H_2O = 5,53 % H.

Berechnet für die Formel $C_{25}H_{26}N_2S_2O_2$:
C = 66,66, H = 5,77 %.

α-Nitrosothiomilchsäureanilid,

$CH_3CH(SNO)CONHC_6H_5 = C_9H_{10}N_2SO_2$.

Eine alkoholische Lösung von α-Thiomilchsäureanilid wurde mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumnitrit und darauf mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es schied sich ein rotes Öl ab, welches auch nach längerem Stehen nicht kristallinisch wurde. Durch Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des letzteren wurde die Nitrosoverbindung als rotes Öl erhalten, welches aber schon unter Abspaltung von Stickoxyd teilweise zersetzt war, so daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf α-Thiomilchsäureanilid.

Die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf α-Thiomilchsäureanilid verlief ganz analog wie beim Thioglykolsäureanilid. Bei Anwendung eines Überschusses von Thiomilchsäureanilid entstand die Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3CHSCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ Hg \\ \cdot \\ CH_3CHSCONHC_6H_5 \end{matrix},$$

welche in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Aus viel Eisessig umkristallisiert, wurde sie in Form sehr kleiner Kristalle erhalten, welche über 200° erhitzt, unter Zersetzung schmolzen. Bei Anwendung eines Überschusses von Quecksilberchlorid entstand die Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3CHCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ SHgCl \end{matrix},$$

welche ein mikrokristallinisches Pulver bildet, das in allen Lösungsmitteln, auch in Eisessig unlöslich ist und bei 110° bis 120° unter Zersetzung schmilzt.

α-Methylthiooxybuttersäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CHCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ SCH_3 \end{matrix} = C_{11}H_{15}NSO.$$

Dasselbe wurde aus α-Thiooxybuttersäureanilid und Methyljodid in analoger Weise erhalten wie das Methylthioglykolsäureanilid. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 111°—112° schmelzen.

0,1198 g Substanz gaben 0,2770 g CO_2 = 63,05 % C und 0,0752 g H_2O = 6,97 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO$:
C = 63,15, H = 7,17 %.

α-Isopropylthiooxybuttersäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CHCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ SCH(CH_3)_2 \end{matrix} = C_{13}H_{19}NSO.$$

Dargestellt aus α-Thiooxybuttersäureanilid und Isopropylbromid und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose flache Nadeln, die bei 87°—88° schmelzen.

0,1672 g Substanz gaben 0,4041 g CO_2 = 65,91 % C und 0,1188 g H_2O = 7,94 % H.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{19}NSO$:
C = 65,82, H = 5,90 %.

α-Äthylenthiooxybuttersäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ C_2H_4 \\ \cdot \\ CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5 \end{matrix} = C_{22}H_{28}N_2S_2O_2.$$

Dasselbe wurde dargestellt aus α-Thioxybuttersäureanilid und Äthylenbromid. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln, welche bei 125° schmelzen.

0,1633 g Substanz gaben 0,3802 g CO_2 = 63,49 % C und 0,0994 g H_2O = 6,76 % H.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{28}N_2S_2O_2$:
C = 63,46, H = 6,73 %.

α-Propylenthiooxybuttersäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ C_3H_6 \\ \cdot \\ CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5 \end{matrix} = C_{23}H_{30}N_2S_2O_2.$$

In analoger Weise dargestellt und gereinigt wie das α-Propylenthiomilchsäureanilid, bildet es ein zähes gelbliches Öl, welches nach längerem Stehen kristallinisch erstarrte.

0,1426 g Substanz gaben 0,3359 g CO_2 = 64,24 % C und 0,0886 g H_2O = 6,90 % H.

Berechnet für die Formel $C_{23}H_{30}N_2S_2O_2$:
C = 64,18, H = 6,97 %.

α-Carboxymethylthiooxybuttersäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CHCONHC_6H_5 \\ \cdot \\ SCOOCH_3 \end{matrix} = C_{12}H_{15}NSO_3.$$

Dasselbe wurde erhalten aus α-Thiooxybuttersäureanilid und Chlorkohlensäuremethylester und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es bildet farblose Nadeln, welche bei 82° schmelzen.

0,1556 g Substanz gaben 0,1430 g SO_4Ba = 12,62 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$: S = 12,64 %.

α-Benzylthiooxybuttersäureanilid,

$CH_3CH_2CHCONHC_6H_5$
$SCH_2C_6H_5$ $= C_{17}H_{19}NSO.$

Aus α-Thiooxybuttersäureanilid und Benzylchlorid dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln, welche bei 89° schmelzen.

0,1784 g Substanz gaben 0,4678 g CO_2 = 71,52 % C und 0,1039 g H_2O = 6,47 % H.

Berechnet für die Formel $C_{17}H_{19}NSO$:
C = 71,58, H = 6,66 %.

α-Benzylidenthiooxybuttersäureanilid,

$CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5$
CHC_6H_5 $= C_{27}H_{30}N_2S_2O_2.$
$CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5$

Die Verbindung bildete sich durch längeres Erhitzen einer Mischung von α-Thiooxybuttersäureanilid und Benzaldehyd. Der Überschuß an letzterem konnte nicht durch Auswaschen mit Äther entfernt werden, weil die Benzylidenverbindung zu leicht in Äther löslich ist. Es wurde deshalb die alkoholische Lösung des Reaktionsgemisches mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt und dann noch Wasser hinzugefügt, wodurch die Benzylidenverbindung ausgeschieden wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose Blättchen erhalten, die bei 148° schmolzen.

0,0496 g Substanz gaben 0,1240 g CO_2 = 68,16 % C und 0,0296 g H_2O = 6,62 % H.

Berechnet für die Formel $C_{27}H_{30}N_2S_2O_2$:
C = 67,78, H = 6,27 %.

α-Nitrosothiooxybuttersäureanilid,

$CH_3CH_2CH(SNO)CONHC_6H_5$.

Dasselbe bildet wie das α-Nitrosothiomilchsäureanilid ein rotes Öl, welches nicht analysenrein zu erhalten war, sondern sich unter Entwicklung von Stickoxyd bald zersetzte.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf α-Thiooxybuttersäureanilid.

In analoger Weise wie beim Thioglykolsäureanilid wurden auch hier, je nach den Mengenverhältnissen, die beiden Verbindungen

$$CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5$$
$$|$$
$$Hg$$
$$|$$
$$CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5$$

und

$$CH_3CH_2CHCONHC_6H_5$$
$$\cdot$$
$$SHgCl$$

erhalten. Die erstere läßt sich aus viel Eisessig umkristallisieren, letztere ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, beide bilden ein weißes mikrokristallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen allmählich zersetzt.

II.

Die Toluidide der Thioglykolsäure;

von

Carl Beyer.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung der im nachstehenden beschriebenen Derivate der Toluidide der Thioglykolsäure dienten die Carbaminthioglykolsäuretoluidide:

$$CH_2CONHC_7H_7$$
$$\cdot$$
$$SCONH_2$$

welche analog dem Carbaminthioglykolsäureanilid durch Erhitzen gleicher Moleküle Chloressigsäure, Toluidin und Rhodankalium in wäßriger Lösung dargestellt wurden. Aus den Carbaminthioglykolsäuretoluididen wurden durch Behandlung mit Ammoniak die Thioglykolsäuretoluidide dargestellt und aus diesen durch Einwirkung von Halogenalkylen und anderen Halogenderivaten der Fettreihe, sowie von Aldehyden und Ketonen eine Reihe von Derivaten, welche im nachstehenden kurz beschrieben werden sollen.

Carbaminthioglykolsäure-o-toluidid,

$H_2NOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{10}H_{12}N_2SO_2$,

bildet aus verdünntem Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, welche bei 123°—124° schmelzen. Löslich ist die Verbindung in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

0,1572 g Substanz gaben 0,3114 g CO_2 = 54,02 % C und 0,0730 g H_2O = 5,15 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_4$:
C = 53,58, H = 5,36 %.

Thioglykolsäure-o-toluidid, $HSCH_2CONHC_7H_7 = C_9H_{11}NSO$.

Dargestellt durch Auflösen von Carbaminthioglykolsäure-o-toluidid in heißem Ammoniak (10 prozent.) und Ausfällen mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre bildete die Verbindung nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln, die bei 84°—85° schmolzen. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,2171 g Substanz gaben 0,4782 g CO_2 = 60,06 % C und 0,1176 g H_2O = 6,02 % H.

Berechnet für die Formel $C_9H_{11}NSO$:
C = 59,67, H = 6,08 %.

Dithiodiglykolsäure-o-toluidid, $\begin{matrix}SCH_2CONHC_7H_7\\ \cdot\\ SCH_2CONHC_7H_7\end{matrix} = C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$.

Eine mit Salzsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von Thioglykolsäure-o-toluidid wurde mit Eisenchloridlösung im Überschuß versetzt. Das ausgeschiedene Dithiodiglykolsäure-o-toluidid bildete nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln, welche bei 164°—165° schmolzen.

0,1748 g Substanz gaben 0,3858 g CO_2 = 60,18 % C und 0,0862 g H_2O = 5,47 % H.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$:
C = 60,00, H = 5,55 %.

Methylthioglykolsäure-o-toluidid, $CH_3SCH_2CONHC_7H_7 = C_{10}H_{13}NSO$,

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Methyljodid in alkalischer, alkoholischer Lösung. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 65°—66° schmelzen.

0,1975 g Substanz gaben 0,4466 g CO_2 = 61,67 % C und 0,1203 g H_2O = 6,76 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{13}NSO$:
C = 61,54, H = 6,66 %.

Äthylthioglykolsäure-o-toluidid,
$C_2H_5SCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}NSO$,
aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Jodäthyl. Es bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln, die bei 60° bis 61° schmelzen.

0,2266 g Substanz gaben 0,2544 g SO_4Ba = 15,41 % S.
Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO$: S = 15,31 %.

Äthylenthioglykolsäure-o-toluidid,
$\begin{matrix}CH_2SCH_2CONHC_7H_7\\ |\\ CH_2SCH_2CONHC_7H_7\end{matrix} = C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$,
aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Äthylenbromid. Es kristallisiert aus Eisessig in farblosen Warzen, die bei 184°—185° schmelzen.

0,1572 g Substanz gaben 0,3578 g CO_2 = 62,07 % C und 0,0925 g H_2O = 6,54 % H.
Berechnet für die Formel $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$:
C = 61,86, H = 6,18 %.

Dimethylmethylenthioglykolsäure-o-toluidid,
$(CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2 = C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$.
In eine Lösung von Thioglykolsäure-o-toluidid in überschüssigem Aceton wurde 10 Minuten lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und die ausgeschiedene kristallinische Verbindung aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet farblose Blättchen, die bei 160°—161° schmelzen.

0,1688 g Substanz gaben 0,3900 g CO_2 = 63,00 % C und 0,0964 g H_2O = 6,34 % H.
Berechnet für die Formel $C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$:
C = 62,69, H = 6,47 %.

n-Propylthioglykolsäure-o-toluidid,
$CH_3CH_2SCH_2CONHC_7H_7 = C_{12}H_{17}NSO$,
aus Thioglykolsäure-o-toluidid und n-Propylbromid. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 57°—58° schmelzen.

0,1732 g Substanz gaben 0,1854 g SO_4Ba = 14,69 % S.
Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}NSO$: S = 14,35 %.

Isopropylthioglykolsäure-o-toluidid, $(CH_3)_2CHSCH_2CONHC_7H_7 = C_{12}H_{17}NSO$,

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Isopropylbromid. Die Verbindung bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln, welche bei 61°—62° schmelzen.

0,2000 g Substanz gaben 0,2138 g SO_4Ba = 14,68 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}NSO$: S = 14,35 %.

Benzylthioglykolsäure-o-toluidid, $C_6H_5CH_2SCH_2CONHC_7H_7 = C_{16}H_{17}NSO$,

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Benzylchlorid. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die bei 74°—75° schmolzen.

0,2056 g Substanz gaben 0,1808 g SO_4Ba = 12,07 % S.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{17}NSO$: S = 11,81 %.

Carboxymethylthioglykolsäure-o-toluidid, $CH_3OOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{13}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chlorkohlensäuremethylester. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, die bei 90°—91° schmelzen.

0,1986 g Substanz gaben 0,4042 g CO_2 = 55,50 % C und 0,0952 g H_2O = 5,32 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_3$:
C = 55,23, H = 5,44 %.

Carboxäthylthioglykolsäure-o-toluididid, $C_2H_5OOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{12}H_{15}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chlorkohlensäureäthylester. Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 78°—79° schmelzen.

0,1700 g Substanz gaben 0,1544 g SO_4Ba = 12,47 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$: S = 12,65 %.

Thiodiglykol-o-toluididsäure,

$$S\begin{<}\begin{matrix}CH_2OONHC_7H_7\\CH_2COOH\end{matrix} = C_{11}H_{13}NSO_3.$$

3,6 g Thioglykolsäure-o-toluidid wurden in alkoholischer Kalilauge (2,4 g KOH) gelöst und in die Lösung 1,9 g Chlor-

essigsäure eingetragen. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie bildet farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle, die bei 125°—126° schmelzen. In Wasser ist die Säure unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,2180 g Substanz gaben 0,4432 g CO_2 = 55,04 % C und 0,1080 g H_2O = 5,50 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_3$:
C = 55,23, H = 5,44 %.

Thiodiglykol-o-toluididsäuremethylester,

$$S\begin{matrix}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2COOCH_3\end{matrix} = C_{12}H_{15}NSO_3,$$

aus Thiodiglykolsäure-o-toluidid und Chloressigsäuremethylester. Die Verbindung bildet ein zähes gelbliches Öl, welches in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich ist.

0,2446 g Substanz gaben 0,2294 g SO_4Ba = 12,90 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$: S = 12,65 %.

Thiodiglykol-o-toluididsäureäthylester,

$$S\begin{matrix}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} = C_{13}H_{17}NSO_3,$$

aus Thiodiglykolsäure-o-toluidid und Chloressigsäureäthylester. Der Ester bildet ein gelblich gefärbtes zähes Öl.

0,2432 g Substanz gaben 0,2150 g SO_4Ba = 12,13 % S.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{17}NSO_3$: S = 11,99 %.

Thiodiglykol-o-toluididsäureamid,

$$S\begin{matrix}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2CONH_2\end{matrix} = C_{11}H_{14}N_2SO_2,$$

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chloracetamid. Das Amid bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln, welche bei 150°—151° schmelzen.

0,2020 g Substanz gaben 0,4072 g CO_2 = 54,97 % C und 0,1036 g H_2O = 5,69 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{14}N_2SO_2$: C = 55,46, H = 5,88 %.

Thiodiglykolsäure-o-toluidid,

$$S\begin{<}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2CONHC_7H_7\end{>} = C_{18}H_{20}N_2SO_2,$$

aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chloracet-o-toluidid. Die erhaltene Verbindung zeigte denselben Schmelzp. (189° bis 190°) wie die von Grothe[1]) aus Chloracet-o-toluidid und Kaliumsulfhydrat erhaltene, und war mit dieser identisch.

Carbaminthioglykolsäure-m-toluidid,

$$H_2NOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{10}H_{12}N_2SO_2,$$

aus Chloressigsäure, m-Toluidin und Rhodankalium. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet das m-Toluidid farblose Nadeln, welche bei 151°—152° schmelzen.

0,2640 g Substanz gaben 0,5233 g CO_2 = 54,05 % C und 0,1304 g H_2O = 5,48 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_2$:
C = 53,58, H = 5,36 %.

Thioglykolsäure-m-toluidid,

$$HSCH_2CONHC_7H_7 = C_9H_{11}NSO.$$

Carbaminthioglykolsäure-m-toluidid wurde in heißer zehnprozent. Ammoniakflüssigkeit gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Verbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und bildete farblose Nadeln, die bei 152°—153° schmelzen, in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,1594 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 = 59,85 % C und 0,0823 g H_2O = 6,04 % H.

Berechnet für die Formel $C_9H_{11}NSO$:
C = 59,67, H = 6,08 %.

Dithiodiglykolsäure-m-toluidid,

$$\begin{matrix}SCH_2CONHC_7H_7\\ \\SCH_2CONHC_7H_7\end{matrix} = C_{18}H_{20}N_2S_2O_2.$$

Eine alkoholische Lösung von Thioglykolsäure-m-toluidid wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenchloridlösung versetzt. Die ausgeschiedene Verbindung wurde aus Alkohol

[1]) Arch. Pharm. 238, 601.

umkristallisiert. Sie bildet farblose Nadeln, die bei 162° bis 163° schmelzen.

0,2036 g Substanz gaben 0,4476 g CO_2 = 59,92 % C und 0,1004 g H_2O = 5,47 % H.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$:
C = 60,00, H = 5,55 %.

Methylthioglykolsäure-m-toluidid, $CH_3SCH_2CONHC_7H_7 = C_{10}H_{13}NSO$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Jodmethyl. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, die bei 52°—53° schmelzen.

0,1522 g Substanz gaben 0,3418 g CO_2 = 61,24 % C und 0,0980 g H_2O = 7,14 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{13}NSO$:
C = 61,54, H = 6,66 %.

Äthylthioglykolsäure-m-toluidid, $C_2H_5SCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}NSO$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Äthyljodid. Die Verbindung bildet ein gelbliches Öl, welches nicht in absolut reinem Zustande erhalten werden konnte.

Äthylenthioglykolsäure-m-toluidid, $\begin{matrix}CH_2SCH_2CONHC_7H_7\\ CH_2SCH_2CONHC_7H_7\end{matrix} = C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Äthylenbromid. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 127°—128° schmelzen.

0,2096 g Substanz gaben 0,2518 g SO_4Ba = 16,49 % S.
Berechnet für die Formel $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$: S = 16,49 %.

Oxäthylthioglykolsäure-m-toluidid, $CH_2OHCH_2SCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}NSO_2$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Äthylenchlorhydrin. Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 89°—90° schmelzen.

0,2050 g Substanz gaben 0,4424 g CO_2 = 58,85 % C und 0,1233 g H_2O = 6,68 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO_2$:
C = 58,67, H = 6,67 %.

Dimethylmethylenthioglykolsäure-m-toluidid, $(CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2 = C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$.

In eine Lösung von Thioglykolsäure-m-toluidid in Aceton wurde 10 Minuten lang Chlorwasserstoff eingeleitet und die Lösung, aus der sich ein Teil der Verbindung bereits abgeschieden hatte, mit Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete farblose Blättchen, welche bei 141°—142° schmolzen.

0,2076 g Substanz gaben 0,4788 g CO_2 = 62,89 % C und 0,1203 g H_2O = 6,43 % H.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$:
C = 62,69, H = 6,47 %.

Benzylthioglykolsäure-m-toluidid, $C_6H_5CH_2SCH_2CONHC_7H_7 = C_{16}H_{17}NSO$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Benzylchlorid. Die Verbindung war zuerst ölig und erstarrte erst nach längerer Zeit. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die bei 39°—40° schmolzen.

0,2122 g Substanz gaben 0,1856 g SO_4Ba = 12,01 % S.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{17}NSO$: S = 11,81 %.

Carboxymethylthioglykolsäure-m-toluidid, $CH_3OOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{13}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chlorkohlensäuremethylester. Die Verbindung bildet ein dickflüssiges Öl, welches in Alkohol und Äther leicht löslich ist.

0,2176 g Substanz gaben 0,2110 g SO_4Ba = 13,31 % S.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_3$: S = 13,39 %.

Carboxäthylthioglykolsäure-m-toluidid, $C_2H_5OOCSCH_2CONHC_6H_5 = C_{12}H_{15}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chlorkohlensäureäthylester. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Blättchen, welche bei 82°—83° schmelzen.

0,2076 g Substanz gaben 0,4324 g CO_2 = 56,80 % C und 0,1098 g H_2O = 5,87 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$:
C = 56,92, H = 5,93 %.

Thiodiglykol-m-toluididsäure,

$$S\begin{<}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2COOH\end{>} = C_{11}H_{13}NSO_3.$$

Die Säure wurde in analoger Weise wie die Orthoverbindung dargestellt aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloressigsäure. Sie bildet farblose Blättchen, die bei 99° bis 100° schmelzen.

0,1878 g Substanz gaben 0,3798 g CO_2 = 55,15 % C und 0,0892 g H_2O = 5,27 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_3$:
C = 55,23, H = 5,44 %.

Thiodiglykol-m-toluididsäuremethylester,

$$S\begin{<}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2COOCH_3\end{>} = C_{12}H_{15}NSO_3,$$

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloressigsäuremethylester. Die Verbindung bildet ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl.

0,2192 g Substanz gaben 0,1966 g SO_4Ba = 12,31 % S.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$: S = 12,65 %.

Thiodiglykol-m-toluididsäureäthylester,

$$S\begin{<}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2COOC_2H_5\end{>} = C_{13}H_{17}NSO_3,$$

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloressigsäureäthylester. Die Verbindung bildet wie der Methylester ein gelbliches dickflüssiges Öl.

0,2142 g Substanz gaben 0,1872 g SO_4Ba = 11,95 % S.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{17}NSO_3$: S = 11,99 %.

Thiodiglykol-m-toluididsäureamid,

$$S\begin{<}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2CONH_2\end{>} = C_{11}H_{14}N_2SO_2,$$

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloracetamid. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet das Amid farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle, die bei 97°—98° schmelzen.

0,2036 g Substanz gaben 0,4158 g CO_2 = 55,69 % C und 0,1104 g H_2O = 6,02 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{14}N_2SO_2$:
C = 55,46, H = 5,88 %.

Thiodiglykolsäure-m-toluidid,

$$S\begin{<}CH_2CONHC_7H_7\\CH_2CONHC_7H_7\end{>} = C_{18}H_{20}N_2SO_2,$$

aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloracet-m-toluidid. Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln, die bei 135°—136° schmelzen.

0,1677 g Substanz gaben 0,1174 g SO_4Ba = 9,61 % S.
Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}N_2SO_2$: S = 9,76 %.

Carbaminthioglykolsäure-p-toluidid, $H_2NCOSCH_2CONHC_7H_7 = C_{10}H_{12}N_2SO_2$,

aus Chloressigsäure, p-Toluidin und Rhodankalium. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Blättchen, die bei 196° schmelzen.

0,2016 g Substanz gaben 0,3932 g CO_2 = 53,17 % C und 0,0974 g H_2O = 5,36 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_2$:
C = 53,58, H = 5,36 %.

Thioglykolsäure-p-toluidid, $HSCH_2CONHC_6H_5 = C_9H_{11}NSO$.

Carbaminthioglykolsäure-p-toluidid wurde in heißer zehnprozent. Ammoniakflüssigkeit gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete so farblose Nadeln, die bei 125°—126° schmolzen.

0,1614 g Substanz gaben 0,3566 g CO_2 = 60,25 % C und 0,0874 g H_2O = 6,01 % H.

Berechnet für die Formel $C_9H_{11}NSO$:
C = 59,67, H = 6,08 %.

Dithiodiglykolsäure-p-toluidid,

$$\begin{matrix} SCH_2CONHC_7H_7 \\ | \\ SCH_2CONHC_7H_7 \end{matrix} = C_{18}H_{20}N_2S_2O_2.$$

Eine alkoholische Lösung von Thioglykolsäure-p-toluidid wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenchloridlösung versetzt. Die ausgeschiedene Verbindung wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkristallisiert und bildete farblose Nadeln, die bei 180°—182° schmolzen.

0,2106 g Substanz gaben 0,4656 g CO_2 = 60,25 % C und 0,1014 g H_2O = 5,35 % H.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$: C = 60,00, H = 5,55 %.

Methylthioglykolsäure-p-toluidid, $CH_3SCH_2CONHC_7H_7 = C_{10}H_{13}NSO$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Jodmethyl. Die Verbindung bildet aus verdünntem Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, die bei 102°—103° schmelzen.

0,1580 g Substanz gaben 0,3542 g CO_2 = 61,13 % C und 0,0904 g H_2O = 6,36 % H.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{13}NSO$: C = 61,54, H = 6,66 %.

Äthylthioglykolsäure-p-toluidid,
$C_2H_5SCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}NSO$,
aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Äthyljodid. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 84°—85° schmelzen.

0,2062 g Substanz gaben 0,4762 g CO_2 = 62,94 % C und 0,1320 g H_2O = 7,10 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO$: C = 63,16, H = 7,18 %.

Äthylenthioglykolsäure-p-toluidid,
$CH_2SCH_2CONHC_7H_7$
$CH_2SCH_2CONHC_7H_7$ $= C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$,
aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Äthylenbromid. Aus Eisessig umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 194°—195° schmelzen.

0,1980 g Substanz gaben 0,4502 g CO_2 = 61,96 % C und 0,1088 g H_2O = 6,10 % H.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2$: C = 61,86, H = 6,18 %.

Oxäthylthioglykolsäure-p-toluidid,
$CH_2OHCH_2SCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{15}NSO_2$,
aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Äthylenchlorhydrin. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 87°—88° schmelzen.

0,2106 g Substanz gaben 0,4532 g CO_2 = 58,68 % C und 0,1256 g H_2O = 6,62 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}NSO_2$: C = 58,67, H = 6,67 %.

Dimethylmethylenthioglykolsäure-p-toluidid,
$(CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2 = C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$.

In eine Lösung von Thioglykolsäure-p-toluidid in Aceton wurde 10 Minuten lang Chlorwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete so farblose Nadeln, welche bei 182°—183° schmolzen.

0,1382 g Substanz gaben 0,3200 g CO_2 = 63,15 % C und 0,0830 g H_2O = 6,67 % H.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{26}N_2S_2O_2$: C = 62,69, H = 6,47 %.

n-Propylthioglykolsäure-p-toluidid,
$C_3H_7SCH_2CONHC_7H_7 = C_{12}H_{17}NSO$,
aus Thioglykolsäure-p-toluidid und n-Propylbromid. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, die bei 80°—81° schmelzen.

0,1154 g Substanz gaben 0,2720 g CO_2 = 64,37 % C und 0,0778 g H_2O = 7,48 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}NSO$: C = 64,57, H = 7,62 %.

Isopropylthioglykolsäure-p-toluidid, $(CH_3)_2CHSCH_2CONHC_7H_7 = C_{12}H_{17}NSO$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Isopropylbromid. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 66°—67° schmolzen.

0,1476 g Substanz gaben 0,3498 g CO_2 = 64,63 % C und 0,1004 g H_2O = 7,55 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{17}NSO$: C = 64,57, H = 7,62 %.

Benzylthioglykolsäure-p-toluidid, $C_6H_5CH_2SCH_2CONHC_7H_7 = C_{16}H_{17}NSO$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Benzylchlorid. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 73°—74° schmelzen.

0,2414 g Substanz gaben 0,6247 g CO_2 = 70,58 % C und 0,1328 g H_2O = 6,11 % H.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{17}NSO$: C = 70,85, H = 6,27 %.

Benzylidenthioglykolsäure-p-toluidid, $C_6H_5CH(SCH_2CONHC_7H_7)_2 = C_{25}H_{26}N_2S_2O_2$.

Thioglykolsäure-p-toluidid wurde in überschüssigem Benzaldehyd gelöst und die Lösung etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich die Benzylidenverbindung kristallinisch ab und wurde durch Waschen mit Äther vom überschüssigen Benzaldehyd befreit und aus Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, welche bei 185°—186° schmelzen.

0,1171 g Substanz gaben 0,2853 g CO_2 = 66,37 % C und 0,0614 g H_2O = 5,84 % H.

Berechnet für die Formel $C_{25}H_{26}N_2S_2O_2$: C = 66,67, H = 5,78 %.

Carboxymethylthioglykolsäure-p-toluidid, $CH_3OOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{11}H_{13}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chlorkohlensäuremethylester. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Verbindung farblose Nadeln, welche bei 96°—97° schmelzen.

0,1758 g Substanz gaben 0,3592 g CO_2 = 55,72 % C und 0,0810 g H_2O = 5,11 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_3$: C = 55,23, H = 5,44 %.

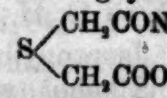
Carboxäthylthioglykolsäure-p-toluidid, $C_2H_5OOCSCH_2CONHC_7H_7 = C_{12}H_{15}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chlorkohlensäureäthylester. Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung bildete farblose Nadeln, die bei 126°—127° schmolzen.

0,1884 g Substanz gaben 0,3898 g CO_2 = 56,42 % C und 0,1021 g H_2O = 6,02 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$: C = 56,92, H = 5,93 %.

Thiodiglykol-p-toluididsäure,



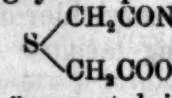
$= C_{11}H_{13}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloressigsäure. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Säure farblose Kristalle, die bei 101°—102° schmelzen.

0,1390 g Substanz gaben 0,2826 g CO_2 = 55,44 % C und 0,0677 g H_2O = 5,41 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_3$: C = 55,23, H = 5,44 %.

Thiodiglykol-p-toluididsäuremethylester,



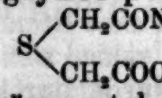
$= C_{12}H_{15}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloressigsäuremethylester. Der Ester bildete anfangs ein Öl, welches nach längerer Zeit kristallinisch erstarrte. Es schmilzt bei 38°—39°.

0,1964 g Substanz gaben 0,4132 g CO_2 = 57,37 % C und 0,1014 g H_2O = 5,73 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_3$: C = 56,92, H = 5,93 %.

Thiodiglykol-p-toluididsäureäthylester,



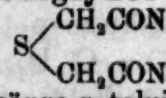
$= C_{13}H_{17}NSO_3$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloressigsäureäthylester. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet der Ester farblose Nadeln, die bei 46°—47° schmelzen.

0,2016 g Substanz gaben 0,4324 g CO_2 = 58,48 % C und 0,1124 g H_2O = 6,19 % H.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{17}NSO_3$: C = 58,43, H = 6,37 %.

Thiodiglykol-p-toluididsäureamid,



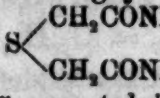
$= C_{11}H_{14}N_2SO_2$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloracetamid. Das Amid bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen, die bei 148°—149° schmelzen.

0,2410 g Substanz gaben 0,4924 g CO_2 = 55,72 % C und 0,1279 g H_2O = 5,89 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{14}N_2SO_2$: C = 55,46, H = 5,88 %.

Thiodiglykolsäure-p-toluidid,



$= C_{18}H_{20}N_2SO_2$,

aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloracet-p-toluidid. Diese Verbindung ist identisch mit der von Grothe[1]) aus Chloracet-p-toluidid und Kaliumsulfhydrat dargestellten.

[1]) Arch. Pharm. 238, 602.

Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure;

von

Otto Stillich.

II. Mitteilung.

Sulfoessigsäure und aromatische Amine.

Obgleich die Sulfoessigsäure schon lange bekannt ist, existieren doch nur wenige Derivate derselben, vielleicht weil sie bisher als schwer zugänglich und schlecht kristallisierbar galt.

Ich zeigte in der I. Mitteilung[1]) u. a., wie man sie aus Monochloressigsäure und Alkalisulfit schnell und billig in großen Mengen darstellen kann.

In vorliegender Untersuchung wurde ihr Verhalten gegen aromatische Amine festgestellt und gefunden, daß sie analog der Essigsäure acylierend wirkt.

Beim Zusammenbringen mit primären Aminen entstehen leicht isolierbare neutrale Salze, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Wasserabspaltung in das Aminsalz des ω-Sulfoacetylamids übergehen:

$$(RNH_3)_2C_2H_2O_5S = RNH.CO.CH_2.SO_3.NH_2R + H_2O.$$

Die Sulfosäuregruppe bedingt lediglich die Salzbildung, eine Abspaltung fand infolge ihrer großen Beständigkeit gegen Alkalien und daher auch gegen Amine nirgends statt, und deshalb sind die erhaltenen Ausbeuten vorzügliche, in den genauer untersuchten Fällen zum Teil quantitativ, jedenfalls nie unter 80 % der Theorie.

Daher kann die Sulfoessigsäure als ein neues Acylierungsmittel, das sich durch Beständigkeit in der Hitze und Geruchlosigkeit auszeichnet, neben die bisher bekannten gestellt werden.

Bei primären Aminen, deren Basicität durch saure Gruppen stark herabgesetzt ist, wie beim p-Amidophenol, findet keine

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 538.

Sulfoacetylierung statt, übereinstimmend mit den Erfahrungen, die man bei der Acetylierung mit Eisessig gemacht hat.

Von sekundären Aminen wurde das Monomethylanilin untersucht; wie zu erwarten war, gelang die Einführung der Sulfoacetylgruppe nicht. Dagegen bildete sich beim zweistündigen Kochen von Sulfoessigsäure mit überschüssigem Methylanilin unter Abspaltung der Methylgruppe das Anilinsalz des Sulfoacetanilids, welches auf Zusatz von Aceton auskristallisierte, und durch Schmelzpunkt, Überführung in das Natriumsalz und Analyse desselben identifiziert wurde.

Die dargestellten Aminsalze der Sulfoacetylamide sind sehr gut kristallisierende, weiße Verbindungen, die in heißem Wasser und Alkohol ziemlich löslich, in Aceton sehr schwer und in Benzol und Äther unlöslich sind. Mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aufgekocht, gehen sie in Lösung und scheiden sich beim Abkühlen unverändert wieder aus. Mit konzentrierter Salzsäure übergossen, tritt beim Schütteln rasch Auflösung ein; diese ist oft noch nicht beendet, wenn die Ausscheidung eines in kleinen Nadeln kristallisierenden Chlorhydrates beginnt, das jedoch sehr wenig beständig ist, da es schon beim Trocknen an der Luft seine Salzsäure verliert.

Durch die berechnete Menge Natronlauge oder Soda können die Aminsalze in die Natriumsalze übergeführt werden, welche in Wasser leicht löslich, in wasserfreien Solventien dagegen unlöslich sind. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure zerfallen die Kristalle unter Bildung eines ebenfalls sehr unbeständigen Chlorhydrats, ohne daß vorübergehend Lösung erfolgt. Kocht man bis zu dieser, so scheiden sich beim Erkalten hauptsächlich Chlornatriumkristalle aus.

Durch Erwärmen mit überschüssiger 12 prozent. Natronlauge wird die Sulfoacetylgruppe leicht abgespalten, während mit verdünnter Sodalösung oder Mineralsäuren die Verseifung nur langsam vor sich geht.

Von den in folgendem beschriebenen Körpern sind zwei bereits auf anderem Wege nach einem Patente[1]) der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld dargestellt worden. So wurde durch Erhitzen von Anilin mit Chloressigsäure und Phosphorpentoxyd oder von Anilinchlorhydrat mit Chloracetamid[2]) ω-Chloracetanilid erhalten, und dieses mit wäßriger Natriumsulfitlösung gekocht. Das nach demselben Verfahren dargestellte Natriumsulfophenacetin soll „vorzügliche antipyretische Eigenschaften“ haben. Es ist nie verwendet worden![3])

[1]) D.R.P. 79174.
[2]) D.R.P. 84654.
[3]) Sig. Fränkel, Arzneimittelsynthese, S. 249, II. Aufl. (1906).

Da in obiger Methode ein viel bequemerer und billigerer Weg für die Darstellung derartiger wasserlöslicher Derivate acetylierter Amide gegeben ist, so finden einige vielleicht jetzt Eingang in den Arzeneischatz.

Experimenteller Teil.

Anilin und Sulfoessigsäure.

Das saure sulfoessigsaure Anilin, welches, aus Anilinsulfat und Baryumsulfoacetat erhalten, bereits in der ersten Mitteilung beschrieben wurde, stellt man am einfachsten dar, wenn man Sulfoessigsäure in Aceton löst und tropfenweise mit Anilin versetzt. Es fallen momentan weiße Kristalle aus, welche nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 187°—188° schmelzen.

0,1779 g Substanz gaben 0,2670 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.

	Berechnet für $(C_6H_5NH_3)C_2H_3O_5S$:	Gefunden:
C	41,20	40,94 %
H	4,72	5,09 „.

Das saure Salz ist nicht befähigt, beim Erhitzen Wasser abzugeben. Durch Verreiben mit Anilin unter gelindem Anwärmen entsteht das neutrale sulfoessigsaure Anilin, welches nach dem Auswaschen mit absolutem Äther als kristallinische weiße Verbindung zurückbleibt, die unscharf zwischen 125°—151° schmilzt, in Aceton und Äther unlöslich ist, und schon beim einmaligen Umkristallisieren in absolutem Alkohol vollständig in das saure Salz und Anilin zerfällt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht unter Wasserabspaltung das Anilinsalz des ω-Sulfoacetanilids.

Besser stellt man letztere Verbindung dar, indem man 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure (ca. 68 prozent.) mit $2^3/_4$ Mol.-Gew. Anilin $^1/_2$ Stunde lang im Ölbade auf 200° erhitzt. Nach einer stürmischen Wasserentwicklung am Siedesteinchen erstarrt die Schmelze oft schon während des Erhitzens kristallinisch. Sie wird mit wenig warmem Aceton zur Entfernung des überschüssigen Anilins verrieben, darauf kalt abgesaugt und mit Aceton ausgewaschen. Auf dem Filter bleibt das reine weiße Anilinsalz des ω-Sulfoacetanilids zurück. Ausbeute quantitativ. Wendet man genau 2 Mol-Gew. Anilin an, so ist die Ausbeute geringer, weil das neutrale sulfoessigsaure Anilin bei Gegenwart von Wasser in saures Salz und Anilin zerfällt und letzteres sich zum Teil mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Für die Analyse wird in absolutem Alkohol umkristallisiert: lange schiefwinklige Prismen, Schmelzp. 229°—231°.

0,2524 g Substanz gaben 0,5028 g CO_2 und 0,1206 g H_2O.
0,2675 g Substanz gaben 21,60 ccm N bei 20° und 752,6 mm Druck.
0,1830 g Substanz gaben 0,1350 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_5NH.CO.CH_2.SO_3.NH_3C_6H_5$:	Gefunden:
C	54,54	54,34 %
H	5,19	5,35 „
N	9,09	9,32 „
S	10,39	10,13 „.

Zur Überführung in das Natriumsalz löst man in 50prozent. heißem Alkohol und versetzt mit der berechneten Menge Sodalösung. Es beginnen sich sofort perlmutterglänzende quadratisch abgestumpfte Blättchen auszuscheiden, die aus Wasser umkristallisiert werden. Sie sintern bei 270° ein wenig, bei 280° stärker und schmelzen bei 283°—284°. In der oben zitierten Patentschrift wird der Schmelzpunkt mit 284° angegeben. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral.

0,2914 g Substanz gaben 0,0791 g Na_2SO_4.
0,2506 g Substanz gaben 0,2322 g $BaSO_4$.
0,2144 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 200° 0,0146 g H_2O ab.

$C_6H_5NH.CO.CH_2.SO_3Na.1H_2O$.

Berechnet:	Na 9,02	S 12,55	Krist.-Wasser	7,06 %
Gefunden:	Na 8,80	S 12,72	„ „	6,81 „.

p-Phenetidin und Sulfoessigsäure.

Übergießt man Sulfoessigsäure mit Phenetidin im Überschuß, so bildet sich unter Erwärmung das neutrale sulfoessigsaure Phenetidin. Durch Umkristallisieren in absolutem Alkohol erhält man es in langen, weißen, stumpfen Nadeln, die in heißem Wasser löslich, in Aceton, Äther und Benzol unlöslich sind, keinen festen Schmelzpunkt haben, indem sie bei ca. 146° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, welche erst bei ca. 170° klar wird. Bei der Verbrennung erhält man folgende Zahlen:

0,2293 g Substanz gaben 0,4355 g CO_2 und 0,1354 g H_2O.

	Ber. für $(C_2H_5O.C_6H_4.NH_3)_2C_2H_2O_5S$:	Gefunden:
C	52,17	51,81 %
H	6,28	6,61 „.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bildet sich unter Wasseraustritt das Phenetidinsalz des Sulfoacetylphenetidins.

Dieses stellt man bequemer dar durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure mit 3 Mol.-Gew. Phenetidin im Ölbade von 200° Temperatur unter Benutzung eines weithalsigen Erlenmeyer-Kolbens und allmählichem Anwärmen, da sonst die Schmelze leicht überschäumt. Nach dem Lösen in heißem absolutem Alkohol kristallisieren beim Erkalten lange verzweigte Nadeln aus, welche aus Wasser

umkristallisiert, bei 224° zu sintern beginnen, bei 233°—240° zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit schmelzen.

0,2656 g Substanz gaben 0,1331 g CO_2 und 0,0769 g H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH_2SO_3.NH_3.C_6H_4.OC_2H_5$:	Gefunden:
C	54,54	54,43 %
H	6,06	6,47 „.

Bei der Verarbeitung zu Natriumsulfoacetylphenetidin verfährt man folgendermaßen: Man löst das Phenetidinsalz in kochendem Wasser, versetzt mit der berechneten Menge Natronlauge, kühlt ab und äthert das abgespaltene Phenetidin aus. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird mit etwas Tierkohle heiß filtriert und auf dem Wasserbade stark eingeengt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze in Nadeln, welche abgesaugt und mit etwas 50prozent., schließlich absolutem Alkohol ausgewaschen werden.

Für die Analyse wurde eine Probe des Salzes in sehr viel absolutem Alkohol gelöst; aus dem Filtrate scheiden sich beim längeren Stehen spitze, verästelte Nadeln des wasserfreien Salzes aus. Sollte es gelatinös ausfallen, so muß man durch Kochen unter Zusatz von noch mehr absolutem Alkohol wieder eine klare Lösung herstellen. Die Verbindung schmilzt bei ca. 270° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 290° noch nicht klar ist. In der anfangs erwähnten Patentschrift wird der Schmelzpunkt zu ca. 290° angegeben.

0,1602 g Substanz gaben 0,2501 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.

	Ber. für $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SO_3Na$:	Gefunden:
C	42,71	42,58 %
H	4,27	4,65 „.

Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man ein Salz mit fast 2 Mol. Kristallwasser, welche jedoch leicht abgegeben werden, zum großen Teil schon beim Erhitzen im Dampfschrank, vollkommen beim gründlichen Auskochen mit absolutem Alkohol.

p-Anisidin und Sulfoessigsäure.

$2^1/_4$ Mol-Gew. reines Anisidin werden mit 1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure 40 Minuten lang im Ölbade von 160°—170° erhitzt.

Die Schmelze wird wie beim Anilin mit warmem Aceton verrieben und der Rückstand in gew. Alkohol umkristallisiert. Man erhält das Anisidinsalz des Sulfoacetylanisidins in verfilzten Nadeln, welche bei 220° sintern, bei 224°—227° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 82% der Theorie.

Das Natriumsalz bekommt man durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, rechteckigen Blättchen, welche bei ca. 269° zu erweichen beginnen und sich beim weiteren Erhitzen allmählich zersetzen.

0,2180 g Substanz gaben 0,3008 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.
0,2741 g Substanz geben bei 200° 0,0168 g H_2O ab.

$CH_3O.C_6H_4.NH.CO.CH_2SO_3Na.1H_2O$.

Berechnet:	C 37,89	H 4,21	Krist.-Wasser	6,31 %
Gefunden:	C 37,64	H 4,46	„ „	6,17 „.

o-Toluidin und Sulfoessigsäure.

1 Mol.-Gew. Sulfoessigsäure werden mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzt.

Man erhält aus dem Produkte nach dem Verreiben mit Aceton und Umkristallisieren aus absolutem Alkohol das o-Toluidinsalz des Sulfoacetyl-o-Toluidins in schwach bläulich gefärbten spitzen Nadeln, welche, über Schwefelsäure getrocknet, bei 180° sintern, bei 189°—191° schmelzen.

0,2887 g Substanz gaben 0,6032 g CO_2 und 0,1588 g H_2O.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SO_3.NH_3C_6H_4CH_3$:	Gefunden:
C 57,14	56,99 %
H 6,13	6,16 „.

Das Natriumsalz fällt aus verdünntem Alkohol in verzweigten, rechtwinkligen, prismatischen Nadeln aus: Schmelztemperatur 223°—224°.

0,2383 g Substanz gaben 0,3478 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.
0,2237 g Substanz gaben bei 200° 0,0149 g Wasser ab.

$CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.SO_3Na.1H_2O$.

Berechnet:	C 40,15	H 4,46	Krist.-Wasser	6,69 %
Gefunden:	C 39,81	H 4,79	„ „	6,66 „.

α-Naphtylamin und Sulfoessigsäure.

$2^1/_2$ Mol.-Gew. Naphtylamin werden mit 1 Mol.-Sulfoessigsäure $^5/_4$ Stunden lang im Ölbade von 190°—200° erhitzt.

Beim Verreiben und Auswaschen der Schmelze mit Aceton erhält man das α-Naphtylaminsalz des Sulfoacetyl-α-Naphtylamins als einen weißen Rückstand, der sich rasch oberflächlich verfärbt, und beim Umkristallisieren in Wasser z. T. in Naphtylamin und Sulfoacetylnaphtylamin zerfällt, wie die Analyse ergibt. Auch ist das Gemisch in Aceton leicht löslich geworden. Durch Lösen in Alkohol usw. erhält man das Natriumsalz in verfilzten Nadeln, welche bei 285°—287° schmelzen und kein Kristallwasser enthalten.

0,1497 g Substanz gaben 0,2595 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_7NH.CO.CH_2SO_3Na$:	Gefunden:
C 47,21	47,29 %
H 3,93	4,30 „.

In der nächsten Mitteilung werde ich einiges über die Reaktion zwischen Phenolen und Sulfoessigsäure berichten.

Berlin, den 3. Juli 1906, Chemisches Laboratorium der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule.

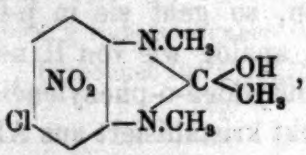
Über Benzimidazole und deren Aufspaltung;

von

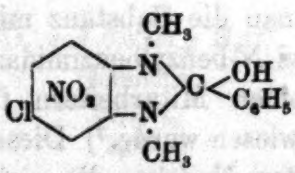
Otto Fischer und **Fritz Limmer.**

Durch O. Fischer und W. Hess[1]) wurde festgestellt, daß durch Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern die Aufspaltung der dialkylierten Benzimidazole durch Alkalien bedeutend erleichtert wird, jedoch gelang es auch in diesem Falle nicht, Aufspaltung durch Kochen mit alkoholischem Kali zu bewirken, wenn mehr als eine Methylgruppe in den Benzolkern getreten ist. So ließ sich Nitroxylimidazol durch Behandeln mit Jodmethyl und nachheriges Kochen mit Alkali nur minimal aufspalten. Erhitzen mit Alkali unter Druck führte nicht zum Ziel, da hierbei die Nitrogruppe verändert wird.

Es war nun von Interesse festzustellen, wie es sich mit der Spaltbarkeit verhält, wenn außer der Nitrogruppe noch andere saure Gruppen, z. B. Halogen, in den Benzolkern eintreten. Es zeigte sich, daß hierdurch die Spaltbarkeit weiter begünstigt wird. So ließen sich



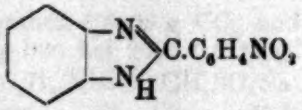
sowie



mit Leichtigkeit aufspalten, wozu ein mehr oder weniger langes Kochen mit alkoholischem Kali genügte. Als Spaltungsprodukt wurde dasselbe in schönen leuchtend roten Prismen kristallisierende p-Chlornitro-N-N-dimethyl-o-phenylendiamin vom Schmelzp. 220° erhalten. Die Stellung der Nitrogruppe ist noch nicht sicher festgestellt.

Untersucht wurde dann ferner, ob der Eintritt von Nitrogruppen in den μ-Phenylkern der Benzimidazole eine Erleichterung bezüglich der Aufspaltung erwirkt. Es wurde gefunden, daß solche Substanzen wie z. B.:

[1]) Ber. **36**, 3967.



durch Methylieren und Behandeln mit Alkalien nicht leichter gespalten werden, als die nichtnitrierten μ-Phenylbenzidazole.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial diente zunächst das 4-Chlor-o-phenylendiamin vom Schmelzp. 76°, dessen Umwandlung in Chlorbenzimidazol[1]) beschrieben ist. Da dieses o-Diamin bisher noch wenig untersucht ist, wurden einige Derivate desselben dargestellt, die zum Teil sich auch in Benzimidazole verwandeln lassen; dies gilt z. B. von den Benzylidenverbindungen, sowie von der Diacetylverbindung desselben.

p-Chlordibenzyliden-o-phenylendiamin. 2 g des Diamins wurden mit 5 g Benzaldehyd einige Stunden lang auf 150°—170° erhitzt. Es bildete sich ein dunkles Öl, das nach längerem Stehen kristallinisch erstarrte. Der abgepreßte Brei wurde mit Ligroïn-Äther gewaschen, wobei farblose warzenförmige Kristalle gewonnen wurden, die bei ca. 168° schmolzen. Erhitzt man sie längere Zeit über den Schmelzpunkt, oder kocht man die Substanz mit Säuren, so geht sie in p-Chlor-μ-phenyl-N-benzylbenzimidazol über, analog wie von Hinsberg und seinen Mitarbeitern für Dibenzyliden-o-phenylendiamine nachgewiesen wurde.[2]) Dieses Produkt kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die sich beim Erhitzen gegen 225° verflüchtigen; sein Chlorhydrat wurde in feinen weißen Nadeln, sein platinchlorwasserstoffsaures Salz in kurzen gelben Nadeln aus heißer verdünnter Salzsäure, sein Nitrat in langen farblosen Prismen gewonnen.

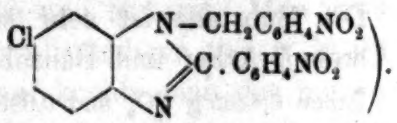
0,0896 g Substanz gaben 0,2470 g CO_2 und 0,0392 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:
C	75,3	75,2 %
H	4,7	4,9 „

---

[1]) Ber. 37, 556 (1904).
[2]) Ber. 29, 1499 (1896).

Das aus p-Chlorphenylendiamin und Paranitrobenzaldehyd in heißer alkoholischer Lösung leicht erhältliche Diparanitrobenzylidenchlor-o-phenylendiamin bildet, aus Benzol-Alkohol umkristallisiert, rote Blättchen, die bei ca. 150° schmelzen, dabei nach und nach gelb werden, dann wieder erstarren und nun erst bei ca. 235° schmelzen (Umlagerung in das entsprechende Benzimidazol:



0,0864 g Substanz gaben 0,1846 g CO_2 und 0,0234 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,7	58,30 %
H	3,35	3,7 „

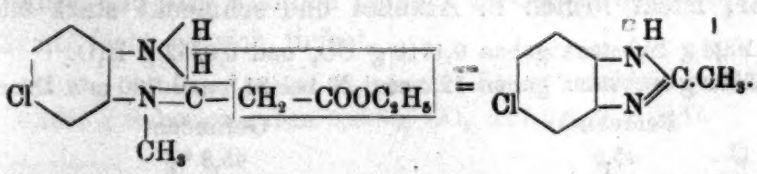
Bemerkenswert ist diese leichte Umwandlung in das Benzaldehydin, da sie schon beim längeren Liegen der Substanz an der Luft eintritt, wobei die roten Blättchen nach und nach gelb werden.

Schüttelt man molekulare Mengen von Chlor-o-phenylendiamin und Acetessigester in alkoholischer Lösung, so scheiden sich alsbald lange feine weiße Nadeln ab, die besonders schön aus verdünntem Alkohol in zentimeterlangen Nadeln vom Schmelzp. 140° gewonnen wurden.

0,0955 g Substanz gaben 0,1976 g CO_2 und 0,0503 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
C	56,5	56,4 %
H	5,9	5,90 „

Erhitzt man die Verbindung längere Zeit über den Schmelzpunkt, so tritt unter Verlust von Essigäther Ringschluß unter Bildung von p-Chlor-μ-methylbenzimidazol vom Schmelzp. 203° ein.



Die Aminogruppe in dieser Substanz reagiert noch leicht mit Aldehyden, so wurde z. B. daraus in alkoholischer Lösung mit p-Nitrobenzaldehyd eine in schönen rotgelben Nadeln vom

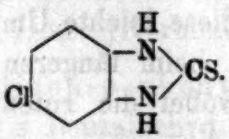
Schmelzpunkt 210° kristallisierende Nitrobenzylidenverbindung gewonnen.

p-Chlordiphenylchinoxalin. Diamin und Benzil wurden im molekularen Verhältnis auf 100° erhitzt, die bräunlichgelbe Masse in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt, wonach farblose, lichtbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 130° erhalten werden, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rot färben. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

0,2260 g Substanz gaben 0,6285 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
C	75,8	75,8 %
H	4,1	4,3 „.

p-Chlor-o-phenylenthioharnstoff,



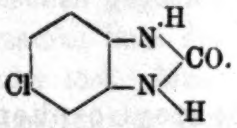
Die Darstellung geschah nach demselben Rezept, wie E. Lellmann[1]) den o-Phenylenharnstoff gewonnen hat. 3 g Diamin wurden mit 6 g Rhodanammonium in konzentrierter wäßriger Lösung und etwas Salzsäure zunächst bei 100° eingekocht, dabei färbt sich die Masse braun und wird sirupdick. Man erhitzte nun weiter im Ölbade, wobei die Masse dünnflüssig wird und Blasen wirft unter Ausstoßung von Ammoniak und Blausäure; nach einigem Erhitzen auf 130°—150° war die Masse fest geworden. Man digerierte die zerkleinerte Substanz mit kaltem Wasser, löste den Rückstand in heißem Alkohol, entfärbte mit Tierkohle und setzte bis zur Trübung Wasser hinzu. So gewann man feine farblose Nadeln, die über 270° schmelzen. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmeckt stark bitter.

0,1028 g Substanz gaben 0,1710 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.
0,0859 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 21° und 730 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,5	45,3 %
H	2,70	3,1 „
N	15,2	15,5 „.

[1]) Ann. Chem. 221, 9 (1883).

p-Chlor-o-phenylenharnstoff,



p-Chlor-o-phenylendiamin erwärmt sich in Toluollösung auf Zusatz von Phosgen in Toluol stark, die Masse färbt sich schwach rosa und erstarrt. Man erwärmte dann, um die Reaktion zu vervollständigen, noch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad; darauf kochte man das meiste Toluol fort, nahm mit Alkohol auf und entfärbte mit Tierkohle. So wurden kleine weiße, über 270° schmelzende Nadeln gewonnen, die bitter schmecken und in Wasser sehr schwer löslich sind.

0,106 g Substanz gaben 0,1936 g CO_2 und 0,0312 g H_2O.
0,0824 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 19° und 731 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,8	49,8 %
H	2,9	3,1 „
N	16,6	16,7 „.

p-Chlornitrodiacetyl-o-phenylendiamin.

Trägt man p-Chlordiacetyl-o-phenylendiamin[1]) in zwei Teile rote rauchende Salpetersäure ein und läßt $^1/_2$ Stunde lang stehen, so werden durch kaltes Wasser gelbliche Flocken abgeschieden, die man in Alkohol aufnahm, woraus nach Behandlung mit Tierkohle schwachgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln gewonnen wurden, die gegen 240° erweichen und bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Das Mononitrochlordiacetyl-o-phenylendiamin ist in den meisten Solventien schwer löslich, leicht in Eisessig und heißem Alkohol, es besitzt schwach basische und saure Eigenschaften, wird daher von konzentrierter Salzsäure und von Alkalien gelöst. Mit konzentriertem Alkali erwärmt, färbt es sich tiefrot.

0,2017 g Substanz gaben 28,1 ccm N bei 17° und 734 mm Druck.
0,1396 g Substanz gaben 0,225 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.

---

[1]) Ullmann und Mauthner, Ber. 36, 4028. Sie geben den Schmelzp. 201° an, wir fanden für die aus verdünntem Alkohol in langen weißen Nadeln kristallisierte Substanz 208°.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_4Cl$:	Gefunden:
C	44,2	44,0 %
H	3,7	3,7 „
N	15,5	15,6 „.

p-Chlordibenzoyl-o-phenylendiamin.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurden Benzoësäureanhydrid und Diamin längere Zeit geschmolzen, dann die Masse in heißem Alkohol gelöst und eventuell entfärbt. Aus dem Alkohol kristallisierten weiche seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 230° aus, die sich weder in verdünnten Säuren, noch in Alkalien lösen.

0,1397 g Substanz gaben 0,3505 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
C	68,4	68,4 %
H	4,3	4,05 „.

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Alkohol, sonst in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

Durch Eintragen in $1^1/_2$ Teil rote rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und Behandeln mit Eiswasser wurden gelbe Flocken eines Mononitro-p-chlordibenzoyl-o-phenylendiamins erhalten, das aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, warzenförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 209° bis 210° herauskam.

0,0986 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 25° und 742 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,70	11,0 %.

Die Nitroverbindung löst sich in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure farblos auf, bildet, mit konzentrierter KOH übergossen, ein rotes Alkalisalz, das an der Luft unter Rückbildung der Nitrosubstanz alsbald wieder gelb wird. Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht sicher nachgewiesen.

p-Chlornitrobenzimidazol.

p-Chlorbenzimidazol vom Schmelzp. 125°[1]) wurde in der $2^1/_2$ fachen Menge roter rauchender Salpetersäure kalt gelöst, dann in die gleiche Menge konzentrierter Schwefelsäure ge-

---

[1]) O. Fischer, Ber. 37, 556 (1904).

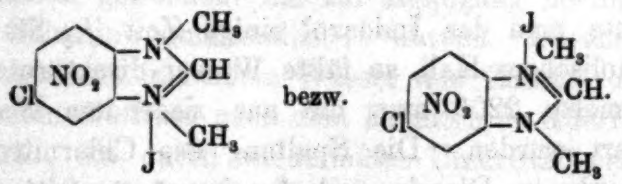
tropft, ev. eine Stunde lang sich selbst überlassen und nun die Lösung auf Eisstückchen gegossen. Hierbei scheidet sich anfangs etwas salpetersaures Salz des Imidazols ab, das sich durch das Wasser wieder löst. Man neutralisierte vorsichtig mit Ammoniak unter beständiger Kühlung. Der dichte hellgelbe Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und die helle alkoholische Lösung in der Hitze mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schieden sich schwachgelbe kleine Nadeln vom Schmelzp. 180°—181° ab. Das p-Chlornitrobenzimidazol löst sich leicht in kalten Alkalien und Ammoniak, ebenso in Mineralsäuren.

0,1365 g Substanz gaben 0,2136 g CO_2 und 0,0269 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_4N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	42,3	42,7 %
H	2,5	2,2 „.

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, schwer in Benzol, Äther, Ligroïn, leicht in Eisessig und heißem Alkohol löslich.

p-Chlornitro-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid,



3 g des Benzimidazols wurden mit 3 g Jodmethyl und 6 g Methylalkohol 2—3 Stunden lang unter Druck auf 110° erhitzt. Im Rohr waren nach dem Erkalten schöne gelbe Prismen abgeschieden, daneben fanden sich auch dunkle bläuliche Kristalle eines Perjodids. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht, wobei das Perjodid zurückblieb. Das Ammoniumjodid kristallisierte aus Wasser in gelblichen Prismen.

0,4948 g Substanz gaben 0,3263 g AgJ.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_2ClJ$:	Gefunden:
J	35,9	35,63 %.

Das Jodsilber war direkt aus der wäßrigen Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt worden.

Perjodid. Dasselbe blieb direkt beim Auskochen mit Wasser zurück in Form von bläulichen glänzenden Prismen, die durch längeres Kochen mit Wasser, rasch durch Zusatz von Alkali oder schwefliger Säure ihr addiertes Jod (2 Atome) abgeben.

0,1143 g Substanz gaben 0,1324 g AgJ.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_2ClJ_3$:	Gefunden:
J	62,67	62,6 %.

p-Chlornitro-N,N'-dimethylbenzimidazolol.

Diese Substanz wird analog den beschriebenen anderen Carbinolen durch Erwärmen des Ammoniumjodids mit wäßrigem Kali und Ausäthern gewonnen. Sie bildet aus Alkohol glänzende gelbe Blättchen, die gegen 190° sich bräunen und bei ca. 215° unter Zersetzung schmelzen. Das Carbinol löst sich beträchtlich in heißem Wasser.

0,0810 g Substanz gaben 0,1329 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_3O_3Cl$:	Gefunden:
C	44,3	44,7 %
H	4,1	4,6 „.

p-Chlornitro-sym-dimethyl-o-phenylendiamin.

Kochte man das Imidazol einige Zeit ($^1/_2$ Stunde lang) mit alkoholischem Kali, so fällte Wasser direkt rote Prismen vom Schmelzp. 220° aus, die aus siedendem Wasser umkristallisiert wurden. Die Spaltung des Chlornitrodimethylbenzimidazols in Diamin und Ameisensäure tritt also hier sehr leicht ein.

Das Diamin ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, in Benzol, Ligroïn und Petroläther schwer, in heißem Alkohol leicht löslich. Mit Eisenchlorid bildet das Diamin in salzsaurer Lösung ein gelbes Doppelsalz, dagegen kein Azin.

0,1163 g Substanz gaben 0,1886 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.

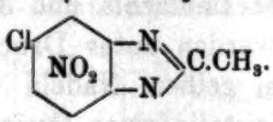
	Berechnet für $C_8H_{10}N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	44,5	44,2 %
H	4,6	4,5 „.

In heißer Salzsäure löst sich das Diamin mit gelber Farbe und scheidet daraus beim Erkalten feine gelbe Nadeln des

salzsauren Salzes ab. Kocht man das Diamin etwa 2 Stunden lang mit konzentrierter Ameisensäure, verdünnt darauf die gelb gewordene Lösung mit Wasser und macht alkalisch, so erhält man durch Ausäthern wieder das Carbinol vom Schmelzpunkt 215° (s. o.).

Kocht man das Diamin einige Stunden lang mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, so verschwindet ebenfalls die rote Farbe rasch. Man verdünnte mit Wasser, neutralisierte mit Ammoniak und gewann so gelbe Blättchen des p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-μ-Methylbenzimidazols (s. u.).

p-Chlornitro-μ-methylbenzimidazol,



Erwärmt man das oben beschriebene p-Chlornitrodiacetyl-o-phenylendiamin mit 6 Teilen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad, so scheiden sich schon in der Hitze ca. 50 % des schwer löslichen salzsauren Imidazols aus, die man abfiltriert. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Zusatz von Alkohol-Äther den Rest. Die Substanz wird so in glänzenden gelben Blättchen gewonnen, die zur Reinigung nochmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurden. Daraus erhielt man durch Auflösen in heißem Wasser und Zusatz von essigsaurem Natrium die Base nach dem Erkalten in federförmigen gelben Nadeln, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol fast farblos wurden und den Schmelzpunkt 210° zeigten. In warmen Alkalien und in Ammoniak löst sich die Substanz ziemlich leicht, dagegen schwer in Benzol, Äther, Ligroïn und kaltem Wasser, leicht in Eisessig und heißem Alkohol.

0,2125 g Substanz gaben 0,3555 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
0,0819 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 19° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_6N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	45,3	45,6 %
H	2,8	2,9 „
N	19,9	20,0 „.

Die Base bildet ein Goldsalz, das sich aus heißer verdünnter Salzsäure in großen goldgelben Prismen abscheidet,

ein in langen hellgelben Nadeln sich abscheidendes Platindoppelsalz, sowie ein aus heißem Wasser in langen gelben Prismen vom Schmelzp. 221° erhältliches Pikrat.

Dasselbe p-Chlornitro-μ-methylbenzimidazol wird auch in guter Ausbeute gewonnen, wenn man das aus p-Chlor-o-phenylendiamin und Essigsäure gewonnene p-Chlor-μ-methylbenzimidazol in der oben beim p-Chlornitrobenzimidazol beschriebenen Weise nitriert.

p-Chlornitro-μ-methyl-N,N'-dimethylbenzimidazoliumjodid.

Gleiche Teile des Imidazols und Jodmethyl, sowie zwei Teile Methylalkohol wurden unter Druck 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Neben gelben Nadeln enthielt das erkaltete Rohr auch braune Kristalle eines Perjodids[1]), die beim Auskochen mit Wasser zurückblieben und 61,9 % Jodgehalt ergaben.

Das in heißem Wasser lösliche Jodmethylat kristallisierte beim Erkalten in langen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 263°.

0,2116 g Substanz gaben 0,1367 g AgJ = 34,8 % jonisiertes Jod.
Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_2JCl$ = 34,5 %.

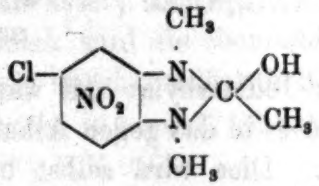
p-Chlornitro-N,N'-dimethyl-μ-methylbenzimidazolol.

Man gewann diese Substanz durch Behandeln der wäßrigen Lösung des Jodmethylats mit Alkali durch gelindes Erwärmen und nachheriges Ausäthern. Aus heißem Alkohol wurde dies Carbinol in gelben glänzenden Blättchen erhalten, die bei ca. 190° sich bräunen und unscharf gegen 205° schmelzen. Kocht man das Carbinol mit alkoholischem Kali, so wird es in die Komponenten, p-Chlornitro-N,N-dimethyl-o-phenylendiamin und Essigsäure, gespalten. Das Diamin war identisch mit dem früher beschriebenen Spaltungsprodukt aus p-Chlornitro-N,N'-dimethylbenzimidazolol.

---

[1]) Beim Methylieren unter Druck nach dem geschilderten Verfahren bilden sich bei allen Benzimidazolen um so größere Mengen Perjodide, die der Analyse gemäß meist 2 Atome Jod addiert enthalten, je höher die Temperatur und je größer der Überschuß an Jodmethyl ist.

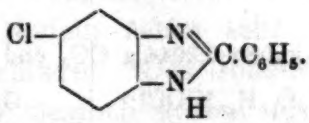
Analyse des Carbinols



0,0969 g Substanz gaben 0,1655 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3O_3Cl$:	Gefunden:
C	46,57	46,58 %
H	4,6	4,7 „.

p-Chlor-μ-phenylbenzimidazol,



Dieses wurde aus dem beschriebenen p-Chlordibenzoyl-o-phenylendiamin durch Erhitzen mit 2 Teilen konzentrierter Salzsäure auf 160° während 3 Stunden unter Druck erhalten. Der erkaltete Rohrinhalt enthielt kristallisierte Benzoësäure abgeschieden. Man machte die Masse mit Alkali neutral, entätherte und kristallisierte den mit Tierkohle entfärbten Rückstand aus Alkohol, woraus sich schöne glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 210° absetzten.

0,1336 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,3343 g CO_2 und 0,047 g H_2O.

0,070 g Substanz gaben 7,65 ccm N bei 22° und 739 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_2Cl$:	Gefunden:
C	68,2	68,2 %
H	3,96	3,9 „
N	12,3	12,0 „.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, heißem Äther und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroïn. Auch von Alkalien wird der Körper in der Hitze beträchtlich aufgenommen.

Das zweifach methylierte Ammoniumjodid dieses Imidazols, welches nach so oft beschriebener Methode gewonnen wurde, kristallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 263°.

0,1257 g Substanz gaben 0,078 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2ClJ$:	Gefunden:
J	33,0	33,45 %.

Kocht man das Jodmethylat mit wäßrigem oder alkoholischem Kali, so wird es in das gegen Alkalien recht beständige Carbinol verwandelt. Dies wird selbst beim langen Kochen mit alkoholischem Kali nur minimal gespalten. Versuche, die Substanz unter Druck mit alkoholischem Alkali zu spalten, wurden nicht gemacht.

Das Carbinol (p-Chlor-N,N'-dimethyl-μ-phenylbenzimidazolol) kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, vierkantigen Prismen vom Schmelzp. 140°, es löst sich wenig in Wasser.

0,0853 g Substanz gaben 0,2044 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OCl$:	Gefunden:
C	65,5	65,3 %
H	5,50	5,6 „ .

Diese schwere Spaltbarkeit des Carbinols mit Alkalien ist in vollkommener Übereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen. Es wurde nun versucht festzustellen, ob auch hier durch Eintritt einer Nitrogruppe das Molekül leichter spaltbar wird. Dies ist in der Tat der Fall.

p-Chlornitro-μ-phenylbenzimidazol.

Zur Darstellung desselben wurden je 3 g des oben beschriebenen p-Chlornitrodibenzoyl-o-phenylendiamins mit zwei Teilen konzentrierter Salzsäure etwa 3 Stunden lang unter Druck auf 130° erhitzt. Zur Entfernung abgespaltener Benzoësäure wurde der mit Wasser verdünnte Röhreninhalt mit Sodalösung gut durchgeschüttelt, bis schwache alkalische Reaktion eingetreten war. Hierbei blieb das Imidazol zurück und wurde durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in schönen gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 255° gewonnen.

Dasselbe Imidazol wurde auch durch Nitrierung des p-Chlor-μ-phenylbenzimidazols mit 2 Teilen rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 erhalten. Auch hier wurden aus verdünntem Alkohol schöne gelbstichige Nadeln vom Schmelzp. 255° gewonnen.

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Ligroïn und kaltem Äther, von Alkalien und Ammoniak wird sie ebenfalls leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

0,077 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 22° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_3O_2Cl$:	Gefunden:
N	15,4	15,40 %.

p-Chlornitro-N,N′-dimethyl-μ-phenylbenzimidazoliumjodid.

1 g des Chlornitroimidazols wurden mit 1,5 g Jodmethyl und 10 ccm Methylalkohol unter Druck 3 Stunden lang auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in den Röhren gelbliche glänzende Nadeln neben sehr wenig dunklen Perjodidkristallen abgeschieden. Das Jodmethylat ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und wurde aus heißem Wasser in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 265°—266° erhalten.

Das entsprechende Carbinol (p-Chlornitro-N,N′-dimethyl-μ-phenylbenzimidazolol) wurde durch Behandeln des Jodmethylats mit warmem Ammoniak oder verdünntem Alkali, Ausäthern und Kristallisation des Ätherrückstands mit absolutem Alkohol in goldgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 188° gewonnen.

0,0865 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3O_3Cl$:	Gefunden:
N	13,1	13,3 %.

Kocht man das Carbinol einige Stunden lang mit alkoholischem Kali, so wird es in Benzoësäure und das oben beschriebene p-Chlornitro-N,N′-dimethyl-o-phenylendiamin vom Schmelzp. 120° aufgespalten.

μ-Nitrophenylbenzimidazole.

Wir haben auch einige dieser im μ-Phenylkern nitrierte Benzimidazole in die N-dimethylcarbinole verwandelt, um zu sehen, ob durch den Eintritt von sauren Gruppen in diesen Kern eine Erleichterung der Aufspaltung erzielt werden kann. Es wurde gefunden, daß dies nur im untergeordneten Maße der Fall ist. In der Literatur sind verschiedene Angaben

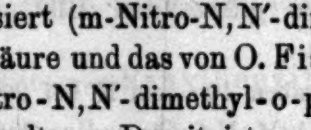
über die Darstellung solcher Nitrobenzimidazole bekannt geworden. Zunächst beschrieb Hübner[1]) unter dem Namen Nitroanhydrobenzdiamidobenzol eine Substanz vom Schmelzpunkt 196°, die er durch Nitrieren von μ-Phenylbenzimidazol (Benzanhydrodiamidobenzol) erhalten hatte und von der er es unentschieden läßt, ob die Nitrogruppe im Benzimidazolkern oder im Seitenkern sich befindet. Wir konnten durch Methylieren und Behandeln des gebildeten Ammoniumjodids mit Kali nachweisen, daß die Nitrogruppe im Benzimidazolkern sich befindet.

Die Methylierung wurde in gewohnter Weise mit Jodmethyl und Holzgeist bei 110° unter Druck in einigen Stunden bewirkt. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser ausgekocht, wobei etwas Perjodid zurückblieb, während das Ammoniumjodid sich beim Erkalten der wäßrigen Lösung in sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 249° abschied.

0,0719 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,0435 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3O_2J$:	Gefunden:
J	32,1	32,4 %.

Kochte man dies Jodmethylat mit alkoholischem Kali etwa 2 Stunden lang, so wird das intermediär gebildete Carbinol, das aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 192° kristallisiert (m-Nitro-N,N'-dimethyl-μ-phenylbenzimidazol), in Benzoësäure und das von O. Fischer und W. Hess[2]) beschriebene m-Nitro-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin vom Schmelzp. 172° gespalten. Damit ist nachgewiesen, daß dem Hübnerschen Nitrokörper die Konstitution



zukommt.

Dann aber haben v. Walther und v. Pulawski[3]) alle drei μ-Nitrophenylbenzimidazole beschrieben. Das μ-Orthonitrophenylbenzimidazol erhielten sie in braungefärbten Blättchen vom Schmelzp. 263°. Wir erhielten es in fast farblosen

[1]) Ann. Chem. 208, 308 (1881).
[2]) Ber. 36, 3969.
[3]) Dies. Journ. [2] 59, 259–265 (1899).

Prismen aus Alkohol, die übrigens denselben Schmelzpunkt zeigten. Diese Substanz wurde mit $1^1/_2$ Teil Jodmethyl und 10 Teilen Holzgeist 2 Stunden lang unter Druck auf 120° erhitzt. Im Rohre waren stark rot gefärbte Kristalle ausgeschieden, die mit heißem Wasser aufgenommen, etwas braunes Perjodid zurückließen. Die stark gefärbte Lösung des Jodmethylats wurde durch Behandeln mit Tierkohle fast farblos und schied nach und nach rote dichröitische Oktaëder ab, die sich zu einem orangegelben Pulver zerreiben ließen. Die sehr hoch über 280° schmelzende Substanz trocknete man bei 110°—120° und fand folgenden Jodwert:

0,1572 g Substanz gaben 0,0928 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3O_2J$:	Gefunden:
J	32,1	31,90 %.

Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes schied Kalilauge beim Erwärmen gelbe Flocken des Carbinols ab, die aus absolutem Alkohol in großen orangefarbenen Prismen vom Schmelzp. 210° kristallisierten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. Kocht man sie längere Zeit mit alkoholischem Kali, so wird sie nur sehr langsam unter teilweiser Verharzung gespalten, jedoch konnte durch Abtreiben mit Wasserdampf etwas sym. Dimethyl-o-phenylendiamin nachgewiesen werden.

Das ebenfalls von v. Walther und von v. Pulawski gewonnene μ-Metanitrophenylbenzimidazol stellten wir im wesentlichen nach deren Angaben dar, zogen es aber vor, das Dimetanitrodibenzoyl-o-phenylendiamin statt mit konzentrierter Salzsäure mit 70prozent. Schwefelsäure durch kurzes Aufkochen in das Imidazol überzuführen. Das daraus, wie oben bei der Orthoverbindung beschrieben, gewonnene Jodmethylat kristallisiert aus der fast farblosen wäßrigen Lösung in gelben flachen Nadeln von hohem Schmelzpunkt, es löst sich in heißem Alkohol, sowie in Wasser ziemlich leicht.

0,2133 g Substanz gaben 0,1259 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	32,1	31,94 %.

Das daraus mit Alkali gewonnene μ-Metanitrophenyl-N,N'-Dimethylbenzimidazolol bildet aus Alkohol schwach

gelbe Nadeln vom Schmelzp. 167°, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen.

0,1335 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 27° und 774 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
N	14,8	15,0 %.

Auch dieses Carbinol bleibt beim mehrstündigen Kochen mit alkoholischem Kali größtenteils unverändert.

Auch das dritte Isomere, μ-Paranitrobenzimidazol, haben wir in dieser Richtung untersucht. Wir verfuhren hier sowohl bei der Darstellung des Diparanitrodibenzoylphenylendiamins, als auch beim Übergang dieses in das Benzimidazol etwas anders, als v. Walther und v. Pulawski (a. a. O.). Statt salzsaures Orthophenylendiamin in wäßriger Lösung mit p-Nitrobenzoylchlorid zu behandeln, ließen wir 18 g p-Nitrobenzoylchlorid auf o-Phenylendiamin in Benzollösung einwirken. Unter heftiger Reaktion scheidet sich sofort ein schmutzig weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol oder aus Pyridin umkristallisiert wurde, wobei fast farblose kleine Nadeln vom Schmelzp. 267° auskristallisierten. Die Ausbeute ist recht gut.[1])

0,1735 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 24° und 741 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4O_6$:	Gefunden:
N	13,9	14,3 %.

μ-Paranitrophenylbenzimidazol.

Die Spaltung der Dibenzoylverbindung bewirkten wir mit 70prozent. Schwefelsäure, indem wir die Substanz in die 10fache Menge Schwefelsäure eintrugen und langsam bis 200° erhitzten, beim Verdünnen mit Wasser schied sich p-Nitrobenzoësäure ab, die wir abfiltrierten. Aus der Mutterlauge fällte Ammoniak gelbe Flocken, die aus Alkohol kristallisiert, in feinen gelben Nädelchen vom Schmelzp. 210° gewonnen wurden.

0,1040 g Substanz gaben 0,2481 g CO_2 und 0,0392 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
C	65,2	65,1 %
H	3,8	4,2 „.

[1]) Auch die beiden isomeren Verbindungen kann man so in guter Ausbeute aus o-Phenylendiamin und Ortho- bezw. Metanitrobenzoylchlorid in Benzollösung darstellen.

Die Substanz war leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroïn, kaum etwas löslich in Wasser. In Alkalien ist sie ebenfalls selbst in der Hitze nur wenig löslich.[1])

Durch Behandeln mit Jodmethyl wurde in derselben Weise wie bei den beiden Isomeren ein Ammoniumjodid gewonnen, das in der Druckröhre in langen gelben Nadeln abgeschieden war. Es schmolz, aus heißem Wasser kristallisiert, über 270°.

0,0994 g Substanz gaben 0,0593 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	32,1	32,2 %.

Das mit Alkali aus dem Jodid gewonnene Carbinol (μ-Paranitrophenyl-N,N'-dimethylbenzimidazolol) kristallisierte aus Alkohol in schönen gelben Prismen vom Schmelzp. 140°.

0,1394 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 28° und 745 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,8	15,0 %.

Bemerkenswert ist, daß von den drei isomeren μ-Nitrophenylcarbinolen die Orthoverbindung den höchsten, die Paraverbindung den niedrigsten Schmelzpunkt zeigt. Interessant sind auch die oben beschriebenen stark gefärbten Ammoniumjodide, deren wäßrige Lösung farblos ist.

Endlich sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Substitution im Phenylkern der Benzimidazole durch Nitrogruppen einen viel bedeutenderen Einfluß auf den Charakter des Moleküls hat, als bei der Substitution im einfach gebundenen μ-Phenylkern. Während im ersteren Falle die Nitrogruppe das Molekül stark sauer macht (Bamberger und Berlé), ist dies im zweiten Fall durchaus nicht so, denn die 3 μ-Nitrophenylbenzimidazole lösen sich in verdünnten Alkalien nicht leichter, als die nichtnitrierten Benzimidazole.

Erlangen, den 21. März 1906.

[1]) v. Walther u. v. Pulawski (a. a. O.) spalteten die Dibenzoylverbindung mit Salzsäure und geben an, daß das μ-Paranitrophenylbenzimidazol bei 310° noch nicht schmelze. Wir haben diesen hohen Schmelzpunkt nicht erhalten können, so daß vielleicht ein Schreib- oder Druckfehler vorliegt.

Über Umwandlungen des Hydrocyancarbodiphenylimids;

von

G. Schultz, G. Rohde und G. Herzog.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München.)

Im Anschluß an eine Darstellung von Indigo nach der bekannten vom Diphenylsulfoharnstoff ausgehenden Synthese von Sandmeyer[1]) haben wir eine Anzahl von Versuchen angestellt, die Bildung des α-Isatinanilids statt vom Thioamid des Hydrocyancarbodiphenylimids aus direkt vom Hydrocyancarbodiphenylimid bezw. dessen Sauerstoffamid aus zu bewerkstelligen.

Die betreffenden Versuche haben, wie hier gleich vorausgeschickt sein möge, nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Ebenso waren unsere Bemühungen erfolglos, die dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechende Carbonsäure darzustellen und diese zum α-Isatinanilid zu kondensieren. Eine Anzahl Beobachtungen, die wir hierbei gemacht und weiter verfolgt haben, scheinen uns aber genügendes Interesse zu bieten, um mitgeteilt zu werden. Wir erlauben uns daher, im folgenden über dieselben zu berichten.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrocyancarbodiphenylimid.

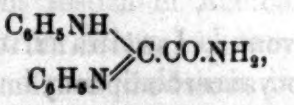
Trägt man Hydrocyancarbodiphenylimid in konzentrierte Schwefelsäure ein, so löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit orangegelber Farbe auf; eine chemische Einwirkung findet jedoch bei diesem Vorgange

---

[1]) Vgl. die deutschen Patente Nr. 115169, 113978, 113980, 119280 und 131934 der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Bd. VI, S. 574, 576, 578, 583 u. 585.

nicht, oder nur in minimalem Betrage statt, und auch nach längerem Stehen wird das Hydrocyancarbodiphenylimid beim Eingießen seiner schwefelsauren Lösung in Wasser ohne wesentliche Verluste wieder ausgeschieden.

Verhältnismäßig rasch tritt dem gegenüber eine Veränderung des Hydrocyancarbodiphenylimids ein, wenn man es mit konzentrierter Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Die ursprünglich orangegelbe Farbe der Lösung geht hierbei zuerst in Dunkelbraun und dann allmählich in ein intensives Rotbraun über, und die Menge des Hydrocyancarbodiphenylimids, die sich beim Eingießen von Proben der schwefelsauren Lösung in Wasser ausscheidet, nimmt mehr und mehr ab. Nach einiger Zeit wird ein Punkt erreicht, wo überhaupt keine Ausscheidung mehr statt hat. Man erhält dann beim Eingießen in Wasser eine rotgelbe Lösung, aus welcher überschüssig zugesetzte Alkalien oder Ammoniak einen rötlichweißen, flockigen Niederschlag ausfällen, der sich beim Schütteln oder Umrühren meist etwas zusammenballt. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gewinnt man daraus große, gelbstichige, glimmerglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 155°, und daneben aus der alkoholischen Mutterlauge sehr geringe Mengen weißer, voluminöser Nädelchen vom Schmelzp. 225°, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimieren. Das erste Produkt ist das durch partielle Verseifung von Hydrocyancarbodiphenylimid entstandene Säureamid von der Konstitution:



welches Geigy & Co. durch Behandeln von Hydrocyancarbodiphenylimid mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten haben.[1])

0,1818 g Substanz gaben 0,4682 g CO_2 und 0,0943 g H_2O.
0,1900 g Substanz lieferten 31,2 ccm N bei 22° und 725 mm Druck.
0,2133 g Substanz gaben 34,8 ccm N bei 18° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:	Gefunden:	
C = 70,29	70,23	— %
H = 5,44	5,76	— „
N = 17,57	17,72	17,68 „.

[1]) D. R. P. 113980. Vgl. Friedländer, Bd. VI, S. 579.

Das zweite Produkt ist das schon lange bekannte Phenyloxamid: $C_6H_5.NH.CO.CO.NH_2$. Es entsteht, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, durch hydrolytische Abspaltung von Anilin aus dem Säureamid des Hydrocyancarbodiphenylimids.

Setzt man das Erhitzen der schwefelsauren Lösung des Hydrocyancarbodiphenylimids länger fort, als zur Beendigung der Säureamidbildung notwendig ist, so beobachtet man das Auftreten von schwefliger Säure und die Ausscheidung sehr geringer Mengen von (schön kristallisiertem) Schwefel. Im wesentlichen vollzieht sich jedoch eine Zersetzung des gebildeten Säureamids im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!C.CO.NH_2 + 3H_2O = 2C_6H_5NH_2 + C_2O_4H_2 + NH_3,$$

worauf dann Anilin teilweise zu Sulfanilinsäure sulfuriert wird, während Oxalsäure unter dem Einfluß der heißen konzentrierten Schwefelsäure eine Spaltung in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasser erfährt.[1])

Die nämlichen Prozesse finden statt, wenn man die schwefelsaure Lösung des Hydrocyancarbodiphenylimids auf höhere Temperaturen erhitzt. Nur nimmt unter dieser Bedingung die Menge der gebildeten Sulfanilsäure auf Kosten des Anilins umsomehr zu, je höher die eingehaltene Temperatur ist.

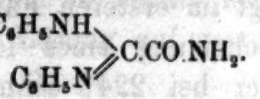
Eine Bildung von α-Isatinanilid vollzieht sich beim Erhitzen von Hydrocyancarbodiphenylimid mit konzentrierter Schwefelsäure nur spurweise. Sie deutet sich, wie schon Geigy & Co. erwähnen[2]), dadurch an, daß die schwefelsaure Lösung rot wird und nach dem Eingießen in Wasser auf Zusatz von überschüssigem Alkali in Blau umschlägt.

---

[1]) Vgl. S. 14—16 der Inaugural-Dissertation von Gustav Herzog: „Über die Umwandlungen des Hydrocyancarbodiphenylimids". Nürnberg 1905.

[2]) D. R. P. 113980. Friedländer, Bd. VI, S. 578. Vergl. ferner Laubenheimer, Ber. 13, 2155 (1880).

Amid des Hydrocyancarbodiphenylimids
(Diphenylamidinoxalsäureamid),



Wie schon erwähnt, haben Geigy & Co. diese Verbindung durch Behandlung von Hydrocyancarbodiphenylimid mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Um sie mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure in guter Ausbeute zu erhalten, löst man Hydrocyancarbodiphenylimid in Mengen von 20—30 g in etwa der 8fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt die Lösung auf dem siedenden Wasserbade, bis sie intensiv rotbraun geworden ist und beim Eingießen einer Probe in Wasser auch bei längerem Schütteln keinen Niederschlag mehr ausscheidet. Man gießt dann die Reaktionsflüssigkeit auf Eis, verdünnt mit Wasser und fällt das gebildete Säureamid unter Kühlung mit eingeworfenen Eisstückchen mittels Ammoniak. Durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol wird es gereinigt. 20 g Hydrocyancarbodiphenylimid liefern im Durchschnitt 16 g reines Amid, ungerechnet der Anteile, die aus den Mutterlaugen zu erhalten sind, von dem beigemengten Phenyloxamid (vgl. oben) jedoch nur schwierig getrennt werden können.

Das Säureamid kristallisiert, wie schon erwähnt, in großen, etwas gelbstichigen, glimmerglänzenden Blättern, die bei 155° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther, schwer, in der Kälte, in Alkohol und Benzol und fast unlöslich in Wasser. Erhitzt man es über den Schmelzpunkt, so erstarrt die geschmolzene Masse bei einer gewissen Temperatur wieder teilweise unter Ausscheidung gelber Blättchen, die beim Auskochen der Schmelzmasse mit Alkohol zurückbleiben und bei etwa 302° unter Zersetzung schmelzen. Eine nähere Untersuchung dieses Produktes konnte vorläufig nicht vorgenommen werden, da die Ausbeute sehr gering ist, namentlich wenn man versucht, das Produkt in größerem Maßstabe darzustellen.

Im Gegensatz zum Hydrocyancarbodiphenylimid besitzt das Säureamid basische Eigenschaften, und wird daher aus der schwefelsauren Lösung, in der es entsteht, beim Verdünnen

derselben mit Wasser nicht gefällt. Läßt man die verdünnt schwefelsaure Lösung stehen, oder erwärmt man sie auf dem Wasserbade, so erfolgt im ersteren Falle sehr allmählich, im letzteren rasch Ausscheidung eines feine weiße Nädelchen bildenden Körpers, der bei 224° schmilzt. Dieser läßt sich sublimieren und aus viel heißem Wasser, sowie aus siedendem Alkohol oder Aceton umkristallisieren und schmilzt dann bei 225°. Es ist, wie sich aus Analyse, Schmelzpunkt und unmittelbarem Vergleich mit einem nach Klinger[1]) dargestellten Präparate ergab, Phenyloxamid.

0,1612 g Substanz gaben 0,3461 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.
0,1985 g Substanz lieferten 31 ccm N bei 18° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_2$:	Gefunden:
C = 58,54	58,56 %
H = 4,88	5,13 „
N = 17,08	17,25 „.

Das Phenyloxamid entsteht aus dem Säureamid, indem durch die Schwefelsäure der Anilrest im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!C.CO.NH_2 + H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5.NH.CO\,CONH_2$$

abgespalten wird. Das daneben entstehende Anilin läßt sich aus dem Filtrat leicht in Substanz isolieren. Der nämliche Spaltungsprozeß ist die Ursache der Entstehung von Phenyloxamid bei der Darstellung des Säureamids, und macht es, wenn hierbei die Bildung von Phenyloxamid möglichst beschränkt werden soll, notwendig, die Abscheidung des Säureamids aus der schwefelsauren Lösung rasch und unter Vermeidung von Erwärmung vorzunehmen. Sehr beschleunigt wird die Bildung des Phenyloxamids durch die Gegenwart von salpetriger Säure: Gibt man zu einer Lösung des Säureamids in verdünnter Schwefelsäure eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit, so erfolgt die Abscheidung von Phenyloxamid fast unmittelbar.

Durch Natronlauge wird das Säureamid in der Wärme glatt in Anilin, Ammoniak und Oxalsäure gespalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!C.CO.NH_2 + 3H_2O = 2C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

[1]) Ann. Chem. 184, 263—265 (1876/77).

α-Isatinanilid entsteht auch bei sehr energischer, kurzer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, wie sie beim Eintragen von Säureamid in relativ hoch erhitzte Säure und Ausgießen der heißen Lösung auf gestoßenes Eis ermöglicht ist, in keiner faßbaren Menge.

Verhalten des Säureamids beim Versuch einer Verseifung nach Bouveault.[1])

Säureamid wurde in roher, ungefähr 90 prozent. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und hierzu vermittels eines in die Lösung eintauchenden Tropftrichters allmählich und unter Rühren etwas mehr als die 1 Mol. entsprechende Menge einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit zugefügt. Nachdem unter Kühlung die gesamte Menge des Nitrits zugegeben war, blieb die dunkelrot und etwas trübe gewordene Mischung kurze Zeit stehen und wurde dann langsam auf etwa 60° erwärmt. Eine irgendwie lebhaftere Gasentwicklung (N), wie sie beim Eintritt einer Verseifung zu erwarten gewesen wäre, fand hierbei jedoch nicht statt; es schien sich vielmehr nur salpetrige Säure zu entwickeln.

Nach etwa halbstündigem Erwärmen wurde erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Dabei trat eine Trübung ein, und nach längerem Stehen fiel ein schwach gelblichgrau gefärbter pulveriger Niederschlag. Wie nach dem abnormen Verlauf der Reaktion erwartet werden konnte, war derselbe jedoch keine Säure, sondern in Sodalösung wie in Natronlauge völlig unlöslich. Die nähere Untersuchung des Produktes ergab, daß es ein Gemisch von Phenyloxamid mit einem über 300° schmelzenden Körper ist, der größtenteils ungelöst zurückbleibt, wenn man das Rohprodukt mit Alkohol auskocht. Aus der alkoholischen Auskochung kristallisiert beim Erkalten zunächst ein Gemisch beider Körper, sodann aus dem Filtrat reines Phenyloxamid.

In der Folge wurde gefunden, daß sich die Ausbeute an hochschmelzendem Körper vermehrt, wenn man statt 90prozent. roher Schwefelsäure reine konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

---

[1]) Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 9, 368—373; Referat, Ber. 26, IV, 778 (1893).

In noch größerer Ausbeute — aber neben einem neuen, gegen 240° schmelzenden, gelb gefärbten Produkt — entsteht der Körper, wenn man gasförmige salpetrige Säure auf eine Lösung des Säureamids in konzentrierter Schwefelsäure einwirken läßt. Will man den hochschmelzenden Körper in dieser Weise darstellen, so bringt man Säureamid durch Verreiben mit etwa der 8 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Lösung und leitet dann unter Kühlung so lange gasförmige salpetrige Säure ein, bis Ausscheidung eines gelb gefärbten pulverigen Produktes stattfindet. Die gesamte Flüssigkeit wird dann auf Eis gegossen, Wasser hinzugefügt und das Ausgeschiedene abgesaugt. Kocht man den Niederschlag mit Aceton aus und kristallisiert deh Rückstand wiederholt aus Pyridin um, so erhält man den hochschmelzenden Körper rein in Form schwach rötlicher Nädelchen, die bei 308°—310° unter Zersetzung schmelzen. Der daneben entstehende gelbe Körper vom Schmelzp. 240° und etwaiges Phenyloxamid ist in der acetonischen Auskochung und in den pyridinischen Mutterlaugen enthalten. Im Filtrat vom ursprünglichen Niederschlag läßt sich nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen p-Nitrophenol nachweisen.

Für die Konstitution des Körpers vom Schmelzp. 308° bis 310° ergaben sich wesentliche Anhaltspunkte aus seinem Verhalten gegen Natronlauge. In der Kälte ist eine Einwirkung nicht zu erkennen. Erwärmt man aber, so tritt zunächst Gelbfärbung und dann unter Abspaltung von Ammoniak Lösung zu einer gelbrot gefärbten Flüssigkeit ein, und bei nicht allzugroßer Verdünnung scheidet sich beim Erkalten ein gelber, aus heißem Wasser in langen Nadeln kristallisierender Körper aus, der bei 147° schmilzt und nichts anderes ist, wie p-Nitroanilin.

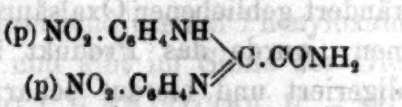
Diese Bildung von p-Nitroanilin zeigt an, daß der Körper vom Schmelzp. 308°—310° ein Nitroderivat ist, und da außerdem noch Ammoniak und Oxalsäure als Produkte der alkalischen Spaltung desselben nachgewiesen werden konnten, so lag es nahe, ihn als nitriertes Säureamid aufzufassen. Wie die Analyse lehrte, ist dies jedoch nicht zutreffend. Die Analyse gab vielmehr Zahlen, welche zur Formel eines Nitrophenyloxamids passen.

0,1562 g Substanz gaben 0,2626 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.
0,2390 g Substanz lieferten 44,4 ccm N bei 18° und 726 mm Druck.

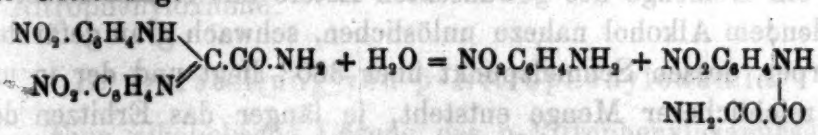
Berechnet für $C_8H_7N_3O_4$:	Gefunden:
C = 45,93	45,85 %
H = 3,35	3,73 „
N = 20,09	20,47 „.

In der Tat ergab ein Vergleich mit synthetisch dargestelltem p-Nitrophenyloxamid, daß die Verbindung vom Schmelzp. 308°—310° damit vollständig identisch ist.

Die Entstehung von p-Nitrophenyloxamid unter den obigen Bedingungen ist so zu deuten, daß primär mehr oder weniger vollständig eine Nitrierung des Säureamids zu einem Dinitroderivat der Form:



stattfindet, worauf das letztere dann eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



erfährt; das abgespaltene p-Nitroanilin wird unter dem Einfluß der salpetrigen Säure diazotiert und gibt im weiteren Verlaufe p-Nitrophenol (vgl. oben).

Phenyloxamid verdankt seine Entstehung der Spaltung noch nicht nitrierten Säureamids.

Auf den gelben Körper vom Schmelzp. 240°, der bei Anwendung von gasförmiger salpetriger Säure neben p-Nitrophenyloxamid entsteht, wird in einem späteren Kapitel eingegangen werden.

Synthetische Darstellung von p-Nitrophenyloxamid.

Da alle Versuche, p-Nitrophenyloxamid durch direktes Nitrieren von Phenyloxamid zu erhalten, ohne Erfolg waren, so schlugen wir in der Folge den von Klinger[1]) zur synthetischen Gewinnung von Phenyloxamid benutzten Weg ein, indem wir zuerst molekulare Mengen von p-Nitroanilin und Oxalsäurediäthylester auf einander einwirken ließen und den

[1]) Klinger, Ann. Chem. 184, 263—265 (1876/77).

so erhaltenen p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester dann der Behandlung mit Ammoniak unterwarfen.

A) Darstellung von p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester.

Zur Gewinnung dieses in der Literatur schon kurz erwähnten Esters[1]) wurden äquimolekulare Mengen von p-Nitroanilin und Oxalsäurediäthylester ca. 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die zunächst entstehende orangegelbe Lösung nimmt nach längerem Kochen allmählich eine braunrote Färbung an und erstarrt nach beendigter Reaktion beim Erkalten zu einer teigigen braunen Masse. Um aus dieser event. noch unverändert gebliebenen Oxalsäureester und p-Nitroanilin zu entfernen, wurde das Produkt in der Kälte mit wenig Alkohol digeriert und hi[illegible]auf scharf abgesaugt. Das so erhaltene, nur noch wenig gefärbte Rohprodukt erwies sich als ein Gemenge des gewünschten Esters mit einem, selbst in siedendem Alkohol nahezu unlöslichen, schwach grau gefärbten Körper, dessen Schmelzpunkt über 360° liegt und der in um so reichlicherer Menge entsteht, je länger das Erhitzen der Reaktionsmasse fortgesetzt wird. Sehr wahrscheinlich ist dieses nicht näher von uns untersuchte Produkt p-Dinitrooxanilid, welches analog der Bildung von Oxanilid aus Phenyloxaminsäureester und Anilin[2]) in der Weise entstanden zu denken wäre, daß 1 Mol. bereits fertig gebildeten p-Nitrophenyloxaminsäureäthylesters auf 1 Mol. noch unverändertes p-Nitroanilin einwirkt. Aus der alkoholischen Auskochung des Rohproduktes gelangt der p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester beim Erkalten in Form von fast farblosen, langen, sehr voluminösen Nadeln zur Ausscheidung:

0,1721 g Substanz gaben 0,3171 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.
0,1807 g Substanz lieferten 19,8 ccm N bei 19,5° und 722 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_5$:	Gefunden:
C = 50,42	50,25 %
H = 4,20	4,30 „
N = 11,76	11,92 „.

[1]) Pickard, Allen, Bowdler u. Carter, Journ. Chem. Soc. 81, 1570 (1902).
[2]) Klinger, Ann. Chem. 184, 263 (1876/77).

p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester schmilzt unzersetzt bei 171°. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Eisessig, Pyridin, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf den Ester bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkung nur lösend ein. Natronlauge bewirkt schon in der Kälte eine glatte Spaltung in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Äthylalkohol:

$$p.NO_2.C_6H_4.NH.CO.COOC_2H_5 + 2H_2O = NO_2.C_6H_4.NH_2 + C_2O_4H_2 + C_2H_5OH.$$

Dieselbe Reaktion findet beim Erwärmen des Esters mit Sodalösung statt. Ganz anders verhält sich dagegen Ammoniak. Dieses wirkt entsprechend wie auf Phenyloxaminsäureäthylester substituierend ein und gibt im Sinne der Gleichung:

$$p.NO_2.C_6H_4NH.CO.COOC_2H_5 + NH_3 = NO_2.C_6H_4.NH.CO.CO.NH_2 + C_2H_5OH$$

p-Nitrophenyloxamid.

B) Darstellung von p-Nitrophenyloxamid.

Eine alkoholische Lösung des p-Nitrophenyloxaminsäureäthylesters wird kurze Zeit mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak erhitzt, bis die Abscheidung des ausfallenden, schwach gelblich grauen Niederschlages beendet ist, oder man führt den Ester direkt in Substanz in das Amid über, indem man ihn, fein gepulvert, mit wäßrigem Ammoniak erhitzt.

Das auf beiden Wegen erhaltene Amid ist ohne weiteres nahezu vollkommen rein. In niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol, Petroläther und Benzol ist es auch in der Siedehitze nur sehr wenig löslich, verhältnismäßig leicht dagegen in heißem Pyridin und Anilin. Aus einer Lösung in Pyridin kristallisiert es beim Erkalten in schwach gelblichgrauen, feinen Nädelchen, die bei 308°—310° unter Zersetzung schmelzen.

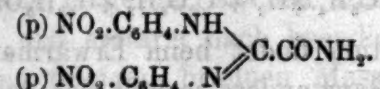
0,1729 g Substanz lieferten 0,2900 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.
0,1705 g Substanz gaben 31,7 ccm N bei 21° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_7N_3O_4$:	Gefunden:
C = 45,93	45,74 %
H = 3,35	3,44 „
N = 20,09	20,06 „.

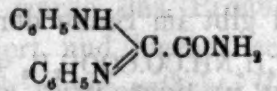
Gegen verdünnte Säuren erweist sich p-Nitrophenyloxamid sowohl in der Kälte wie beim Erhitzen beständig. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkung lediglich lösend. Durch Alkalien wird es in der Wärme analog dem Phenyloxamid gespalten. Es entsteht dabei p-Nitroanilin, Oxalsäure und Ammoniak:

$$NO_2.C_6H_4NH.CO.CO.NH_2 + 2H_2O = NO_2.C_6H_4.NH_2 + C_2O_4H_2 + NH_3.$$

Di-p-Dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid,



Leitet man in eine Lösung des Säureamids:



in konzentrierter Schwefelsäure gasförmige salpetrige Säure ein, so entsteht, wie in einem früheren Kapitel mitgeteilt wurde, p-Nitrophenyloxamid und ein gegen 240° schmelzender gelber Körper. Die nähere Untersuchung ergab, daß der letztere ebenfalls ein Nitroprodukt ist und sehr vorteilhaft mit konzentrierter Salpetersäure dargestellt werden kann. Man löst zu diesem Zwecke das Säureamid des Hydrocyancarbodiphenylimids in der 10fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und fügt unter Kühlung so viel Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzu, daß auf 1 Mol. Säureamid 2 Mol. Salpetersäure treffen. Nach kurzer Einwirkungsdauer gießt man die Lösung in Wasser und kristallisiert das dadurch in Form eines feinen gelben Pulvers zur Ausscheidung kommende Produkt zunächst aus Pyridin und sodann aus Aceton um. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 245°. Die Analyse wies auf ein Dinitroderivat des Säureamids hin:

0,1782 g Substanz gaben 0,3336 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.

Aus 0,1792 g Substanz wurden 0,3346 g CO_2 und 0,0591 g H_2O erhalten.

0,1728 g Substanz lieferten 34,6 ccm N bei 22° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_5$:	Gefunden:	
C = 51,06	51,05	50,93 %
H = 3,34	3,54	3,66 „
N = 21,28	21,43	— „.

Erhitzt man die Verbindung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so erfährt sie eine vollständige Umwandlung: Die gelbe Farbe verschwindet und gleichzeitig nimmt die ursprünglich pulverige Substanz eine flockige Beschaffenheit an. Die Untersuchung des neu entstandenen Körpers ergibt, daß derselbe p-Nitrophenyloxamid ist (Schmelzp. 308°—310°). Aus dem mit Alkali übersättigten Filtrat davon läßt sich als weiteres Spaltprodukt p-Nitroanilin isolieren. Hieraus folgt, daß die zwei in das Säureamid eingetretenen Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne des Säureamids verteilt sind und beide in p-Stellung sich befinden. Die Konstitution der Verbindung vom Schmelzpunkt 245° entspricht also der Formel:

$$\begin{matrix}\text{(p) } NO_2.C_6H_4.NH \\ \text{(p) } NO_2 . C_6H_4.N\end{matrix}\!\!>\!\!C.CO.NH_2.$$

Eigenschaften: Dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid kristallisiert in durchsichtigen, grünlichgelben Prismen, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es sehr schwer, weniger schwer in Aceton, am leichtesten in Pyridin löslich. Bei einem Versuch, den Körper aus Eisessig umzukristallisieren, wurde längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Produkt war jedoch nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern bestand aus farblosen Nadeln. Die nähere Untersuchung ergab, daß es p-Nitrophenyloxamid war. Es ist also auch Eisessig befähigt, bei längerer Einwirkung in der Hitze die Gruppe $NO_2C_6H_4N<$ aus dem nitrierten Säureamid abzuspalten. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte und bei schwachem Erwärmen nur lösend ein. Bei andauerndem Erhitzen des Nitrokörpers mit Natronlauge findet ein vollständiger Zerfall in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Ammoniak statt:

$$\begin{matrix}\text{(p) } NO_2.C_6H_4.NH \\ \text{(p) } NO_2 . C_6H_4 . N\end{matrix}\!\!>\!\!C.CO.NH_2 + 3H_2O = 2NO_2.C_6H_4.NH_2 + C_2O_4H_2 + NH_3.$$

Di-p-dinitrohydrocyancarbodiphenylimid
(Di-p-dinitrodiphenylamidinoxalsäurenitril),

$$\begin{matrix}\text{(p) } NO_2.C_6H_4.NH \\ \text{(p) } NO_2 . C_6H_4 . N\end{matrix}\!\!>\!\!C.CN.$$

In analoger Weise wie das Amid des Hydrocyancarbodiphenylimids läßt sich das Hydrocyancarbodiphenylimid selbst durch Salpetersäure in ein Dinitroderivat überführen. Man verreibt zu diesem Zwecke Hydrocyancarbodiphenylimid (10 g) mit der 8 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung und gibt hierzu tropfenweise die 2 Mol. entsprechende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 (8,7 g). Läßt man diese Flüssigkeit einige Zeit stehen und gießt sie sodann in Wasser, so fällt ein gelber, pulveriger Niederschlag, der gegen 240° schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton erhält man daraus das Dinitroprodukt rein; es schmilzt dann konstant bei 217°.

0,1573 g Substanz gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,2525 g Substanz gaben 0,4997 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.
0,1479 g Substanz lieferten 31,0 ccm N bei 18° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_8N_6O_4$:		Gefunden:
C = 54,02	53,82	53,97 %
H = 2,89	3,29	3,27 „
N = 22,50	22,71	— „.

Dinitrohydrocyancarbodiphenylimid ist nahezu unlöslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Methylalkohol, sehr schwer löslich in Äther, leichter löslich in Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin. Es existiert in zwei Modifikationen, die beide bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Die eine — labile — besteht aus durchsichtigen, grünlichgelben rhombischen Blättchen oder Tafeln und wird im allgemeinen erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung langsam kristallisieren läßt. Die zweite Modifikation besteht aus dünnen, blaßgelben, verfilzten Nadeln und entsteht — wenigstens vorzugsweise — wenn eine konzentrierte Lösung rasch kristallisiert. Erhitzt man die in Blättchen kristallisierende Modifikation vorsichtig für sich, so werden die Blättchen gegen 110° trübe und sind nun offenbar in die zweite Modifikation übergegangen. Eine zweite Art, die Blättchen in die Nadeln zu verwandeln, besteht darin, daß man sie mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Lösungsmittel, z. B. Aceton, Alkohol oder am besten Essigsäureäthylester kocht. Ist in diesem Falle ein gewisser Sättigungsgrad erreicht, so werden die ungelöst gebliebenen Blättchen plötzlich undurchsichtig,

während die Lösung rasch den größten Teil des gelösten Produktes in Form der blaßgelben, voluminösen Nadeln ausscheidet. Letztere sind bedeutend schwieriger löslich, als die Blättchen, und um jetzt eine Lösung zu erzielen, ist etwa die doppelte bis dreifache Menge Lösungsmittel erforderlich. Eine derartige Lösung scheidet beim Erkalten den gelösten Körper teils in Blättchen, teils in Nadeln aus.

Die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrohydrocyancarbodiphenylimid ergibt sich aus seiner Spaltung in p-Nitrophenyloxamid und p-Nitroanilin, wenn man die Lösung des Produktes in konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf 120°—140° erhitzt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Substanz bei anhaltendem Kochen vollständig in p-Nitroanilin, Ammoniak und Oxalsäure zerlegt:

$$(p)\,NO_2.C_6H_4NH\diagdown\!\!\diagup C.CN + 4H_2O = 2\,p.NO_2.C_6H_4NH_2 + C_2O_4H_2 + NH_3.$$
$$(p)\,NO_2.C_6H_4\diagup\!\!\diagdown$$

Natronlauge verwandelt das nitrierte Hydrocyancarbodiphenylimid in eine intensiv rot gefärbte Natriumverbindung, offenbar von der Konstitution:

$$NO_2.C_6H_4N(Na)\diagdown\!\!\diagup C.CN.$$
$$NO_2.C_6H_4N\diagup\!\!\diagdown$$

Durch verdünnte Salzsäure und auch schon bei anhaltendem Waschen mit Wasser wird dieselbe unter Rückbildung von Nitril wieder zerlegt.

Erhitzt man das Dinitrohydrocyancarbodiphenylimid mit Natronlauge, so erhält man neben kleinen Mengen von Ammoniak und p-Nitroanilin in der Hauptsache ein Gemisch zweier Körper, von denen der eine als p-Dinitrodiphenylharnstoff[1]) identifiziert werden konnte. Derselbe läßt sich isolieren, indem man ihn durch wiederholtes Umkristallisieren des ursprünglichen Gemisches aus Aceton zunächst annähernd von dem leichter löslichen beigemengten Produkt trennt, das bis jetzt nicht näher untersucht wurde, und sodann durch Subli-

[1]) Struve, Radenhausen, dies. Journ. [2] 52, 233 (1895); Manuelli-Ricca Rosellini, Gazz. chim. ital. 29, II, 132 (1899); Vittenet, Bull. soc. chim. (III) 21, 149 (1899).

mation und darauf folgendes Umkristallisieren aus Pyridin vollends reinigt. Sublimiert bildet er spießförmige, bei 300° noch nicht geschmolzene Kristalle, wie man sie ganz gleichartig auch durch Sublimation eines synthetisch aus Phosgen und p-Nitroanilin dargestellten Präparates gewinnt.

Die Reaktion, durch welche der Dinitrodiphenylharnstoff unter den angegebenen Bedingungen aus Dinitrohydrocyancarbodiphenylimid entsteht, ist noch nicht aufgeklärt. Festgestellt wurde nur, daß auch das Hydrocyancarbodiphenylimid beim Kochen mit Alkalien eine anscheinend analoge Umwandlung erfährt. Sieht man von den gebildeten Nebenprodukten ab, so läßt sich die Reaktion am einfachsten durch das Schema:

$$\begin{matrix}NO_2.C_6H_4NH\\NO_2.C_6H_4N\end{matrix}\!\!>\!C.CN + NaOH = CNNa + \begin{matrix}NO_2.C_6H_4.NH\\NO_2.C_6H_4.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$$

zum Ausdruck bringen, wobei man intermediär die Bildung von Dinitrocarbodiphenylimid:

$$\begin{matrix}NO_2.C_6H_4N\\NO_2.C_6H_4N\end{matrix}\!\!>\!C$$

annehmen kann.

Phenyloxaminsäurenitril, $C_6H_5NH.CO.CN$.

In früheren Kapiteln wurde mitgeteilt, daß das Amid des Hydrocyancarbodiphenylimids sowie dessen Dinitroderivat unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure die Gruppen: $C_6H_5N=$ bezw. $NO_2.C_6H_4N=$ abspalten und in Phenyloxamid bezw. p-Nitrophenyloxamid übergehen. Fand eine analoge Spaltung auch beim Hydrocyancarbodiphenylimid statt, so mußte aus demselben gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5N\end{matrix}\!\!>\!C.CN + H_2O = C_6H_5NH.CO.CN + C_6H_5NH_2$$

Phenyloxaminsäurenitril — ein bis jetzt unbekannter[1]) Körper entstehen. Dies veranlaßte uns, die in Rede stehende Spaltung zu versuchen.

[1]) Kurze Zeit nach Beendigung unserer Versuche haben Dieckmann und Kämmerer das Phenyloxaminsäurenitril (Cyanformanilid) durch Anlagerung von Blausäure an Phenylisocyanat dargestellt (vgl. Ber. 38, 2977). Die von ihnen gegebene Beschreibung des Produktes ergänzt unsere eigenen Beobachtungen in verschiedenen, von uns nicht studierten Richtungen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Hydrocyancarbodiphenylimid durch verdünnte Schwefelsäure wenigstens bei kurzer Dauer der Einwirkung nicht angegriffen. Erhitzt man dagegen, so wird es rasch voluminös und gelblich und schmilzt dann zu einem gelbbraunen Öl, während ein anderer Teil in Lösung geht. Durch Zugabe von genügend Säure kann man es dahin bringen, daß das Öl beim Kochen allmählich ganz verschwindet und eine klare, schwach gelblich gefärbte Lösung entsteht. Läßt man dieselbe erkalten, so scheidet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der aus haarförmig gekrümmten, seidenglänzenden Nadeln besteht. Der Niederschlag ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, etwas weniger leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Er schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigäther oder Äther-Petroläther unter Abspaltung von Blausäure und vorausgehender starker Sinterung bei 128°. In diesem Niederschlag liegt das erwartete Phenyloxaminsäurenitril vor.

0,2118 g Substanz gaben 0,5107 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.
0,1930 g Substanz lieferten 32,9 ccm N bei 13° und 729 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
C = 65,75	65,76 %
H = 4,11	4,27 „
N = 19,18	19,31 „

In dem Filtrat vom Phenyloxaminsäurenitril kann durch Übersättigen mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf eine erhebliche Menge Anilin nachgewiesen werden. Die vorausgesetzte Spaltung des Hydrocyancarbodiphenylimids findet also beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure tatsächlich statt.

Verhalten des Phenyloxaminsäurenitrils.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Phenyloxaminsäurenitril schon in der Kälte leicht auf. Erwärmt man die Lösung, so findet Verseifung des Nitrils zu Phenyloxamid statt, welches sich beim Eingießen der Lösung in Wasser als weißer, bei 224° schmelzender Niederschlag abscheidet.

Natronlauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur zunächst nur lösend ein. Erwärmt man, so wird die Lösung infolge

der Abspaltung von Anilin trübe und es macht sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Da gleichzeitig in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Chlorcalcium Oxalsäure nachweisbar ist, so findet offenbar Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NH.CO.CN + 3H_2O = C_6H_5NH_2 + C_2O_4H_2 + NH_3$$

statt.

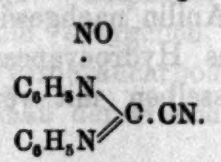
Erhitzt man Phenyloxaminsäurenitril mit Wasser, so tritt Geruch nach Blausäure auf, und es erfolgt eine Umwandlung des Nitrils in einen neuen Körper, der aus Alkohol in langen durchsichtigen Prismen vom Schmelzp. 235° erhalten wird und nichts anderes ist, wie Diphenylharnstoff.

0,1945 g Substanz gaben 0,5244 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.
0,1938 g Substanz lieferten bei 18,5° und 706 mm Druck 24,2 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C = 73,59	73,53 %
H = 5,66	5,72 „
N = 13,20	13,34 „.

Die Bildung des Diphenylharnstoffs vollzieht sich, wie nachgewiesen wurde, unter Abspaltung von Blausäure und Kohlensäure. Primär entsteht dabei unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Dieckmann und Kämmerer offenbar Phenylisocyanat.

Nitrosocyancarbodiphenylimid,



Dieses Produkt entsteht, wenn in eine kalt gesättigte Lösung von Hydrocyancarbodiphenylimid in Eisessig so lange eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit eingetragen wird, bis Ausscheidung eines gelb gefärbten kristallinischen Niederschlages beginnt, und die Reaktionsflüssigkeit dann mehrere Stunden lang stehen bleibt. Man erhält das Nitrosoprodukt auf diese Weise in derben, gelben Kristallen, die bei 117°—118° unter Zersetzung schmelzen. Es ist hauptsächlich in der Wärme sehr unbeständig und wird bei Versuchen, es

umzukristallisieren, unter Abspaltung der Nitrosogruppe und Rückbildung von Hydrocyancarbodiphenylimid zersetzt.

0,1871 g Substanz gaben 0,4532 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,2646 g Substanz lieferten 53,1 ccm N bei 11° und 713 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O$:	Gefunden:
C = 67,20	66,61 %
H = 4,00	4,12 „
N = 22,40	22,43 „.

Infolge der leichten Abspaltung der Nitrosogruppe verhält sich die Substanz bei ihren Reaktionen im wesentlichen wie Hydrocyancarbodiphenylimid.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Produkt beim Erwärmen unter Bildung des dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechenden Säureamids.

Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht beim Kochen Phenyloxaminsäurenitril.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht unter Abspaltung von salpetriger Säure und Cyanwasserstoff Diphenylharnstoff; daneben tritt ein intensiver Geruch nach Isonitril auf.

München, den 13. Juni 1906.

Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren;

von

R. Gnehm und O. Knecht.[1])

Die Sulfonierung des o-Nitroanisols.

Die einzige kurze Notiz, die über Nitroanisolsulfonsäuren zu finden ist, rührt von Franklin[2]) her: Durch Nitrierung von Anisol-p-sulfamid bekam er eine Säure, deren Amid bei 138°—140° schmolz; die Stellung der eingeführten Nitrogruppe blieb unermittelt.

I. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf o-Nitroanisol.

Als bequemes Sulfonierungsmittel für o-Nitroanisol erwies sich die Chlorsulfonsäure; diese gestattet die Ausführung der Reaktion bei Zimmertemperatur, außerdem ist bei ihrer Anwendung die Isolierung der Sulfonsäure wesentlich einfacher als bei Benützung anderer Sulfonierungsmittel.

1 Mol. (10 g) frisch destilliertes o-Nitroanisol wird in der früher beschriebenen Weise mit 1 Mol. (7,65 g) ebenfalls frisch destillierter Chlorsulfonsäure unter gelinder Kühlung zusammengebracht. Bald beginnt die bromrote Flüssigkeit zu schäumen und entläßt Ströme von Salzsäuregas.

Nach Beendigung der Gasentwicklung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei; man läßt unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit über Nacht stehen, entfernt die Salzsäuredämpfe vermittelst eines trockenen Luftstroms und trägt die Masse in überschüssige, stark abgekühlte Ammoniakflüssigkeit ein. Hierbei scheiden sich geringe Mengen von p-Chlor-o-nitroanisol vom Schmelzp. 97° ab. Das Filtrat enthält das durch großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnete Am-

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des Herrn Oskar Knecht: „Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren", 1906.

[2]) Am. Chem. J. 20, 463 (1896); C. II, 294 (1898); Beilstein, 3. Aufl. 2. Egbd. S. 491.

moniumsalz der gesuchten Sulfonsäure.[1]) Durch Eindampfen gewinnt man leicht große, tafelige Kristalle, die für manche Zwecke, beispielsweise für die Darstellung des Sulfonchlorides, schon den genügenden Grad von Reinheit besitzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die freie o-Nitroanisol-p-sulfonsäure kann gewonnen werden aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit Schwefelsäure und Kristallisation aus Wasser, oder direkt aus dem Sulfonierungsgemisch nach der beim o-Nitrophenol beschriebenen Methode durch Auflösen in absolutem Essigäther.

Aus Wasser, in welchem die Säure sehr leicht löslich ist, erhält man durchsichtige, tafelige, stark glänzende Kristalle. Diese sind nach vorangehender Trocknung in absolutem Essigäther leicht löslich. Aus dieser Lösung gewinnt man durch Zusatz von Benzol weiße Nadeln oder große, glänzende Prismen der wasserfreien Säure.

Wird die trockene Säure erhitzt, so verglimmt sie plötzlich, ohne vorher zu schmelzen.

Salze der o-Nitroanisol-p-sulfonsäure. Das Ammoniumsalz löst sich leicht in kaltem Wasser auf; in heißem ist es in großen Mengen löslich. Aus konzentrierten Lösungen erhält man weiße, tafelige Kristalle, welche kein Kristallwasser enthalten.

0,1622 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 18° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_6N_2S$:	Gefunden:
N	11,20	11,29 %.

Baryumsalz. Wird eine konzentrierte wäßrige Lösung des Ammonsalzes einige Zeit mit einer Baryumchloridlösung gekocht, so entsteht beim Abkühlen ein weißer kristallinischer Niederschlag des Baryumsalzes. Dieser wurde nochmals umkristallisiert und in lufttrockenem Zustand analysiert.

0,1594 g Substanz gaben 0,0091 g H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_6NS\frac{Ba}{2} + 3^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	17,3	17,5 %.

[1]) Anmerkung: Beim Eingießen in Ammoniak scheidet sich bisweilen neben Chlornitranisol etwas unangegriffenes Nitroanisol ab. In diesem Falle kühlt man die Flüssigkeit stark ab, wobei das Nitroanisol erstarrt und durch Filtration (nasses Faltenfilter) leicht entfernt werden kann.

0,1503 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,0574 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_6O_6NS\frac{Ba}{2}$:		Gefunden:
Ba	22,84	22,48 %.

II. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf o-Nitroanisol.

Chlorsulfonsäure ergibt bei der Einwirkung auf o-Nitroanisol eine Sulfonsäure; in Analogie war bei Anwendung von Sulfurylchlorid ein Sulfonchlorid zu erwarten. Tatsächlich findet Einwirkung statt, allein das entstandene Produkt zeigt nicht die gewünschten Eigenschaften: Wohl enthielt es Chlor, aber keinen Schwefel; folglich muß das Chlor direkt am Kern haften. In der Tat erwies sich der Körper mit dem von Reverdin[1]) beschriebenen p-Chlor-o-Nitranisol identisch.

III. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf o-Nitroanisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Dieser Versuch unterscheidet sich von dem vorhergehend angedeuteten nur durch die Gegenwart eines Chlorüberträgers. Dieser sollte den Reaktionsverlauf so gestalten, daß die Gruppe SO_2Cl in einer Operation in den Kern eingeführt wird. Zu diesem Zwecke wurden 10 g o-Nitroanisol mit 50 g Schwefelkohlenstoff gemischt, 15 g Sulfurylchlorid hinzugefügt und unter mäßiger Kühlung 10 g Aluminiumchlorid portionenweise eingetragen. Nachdem bis zum Beginn der Salzsäureentwicklung erwärmt worden war, ließ man etwa 12 Stunden lang stehen und goß nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs das Ganze auf Eis. Der gelbbraune Rückstand A (11,8 g) lieferte bei der Destillation im Dampfstrom einen hellgelben, kristallinischen Körper B, welcher einen starken Chlorgehalt aufwies und sich auf Zusatz von Alkali intensiv rot färbte. In den Destillationsrückständen war kein Chlornitroanisol enthalten, ebenso waren Sulfonsäuren darin nicht nachweisbar. Der Körper B zeigte nach fünfmaliger Kristallisation aus Alkohol den konstanten Schmelzp. 122,5° (Vorbad 115°). Die alkoholischen Mutterlaugen wurden systematisch gereinigt und ergaben schließlich bei 74° konstant schmelzende Nadeln, die sich durch Kristallisation nicht mehr weiter reinigen ließen. Sie wurden deshalb in die Baryumsalze übergeführt. Aus der

[1]) Ber. 29, 2599.

roten Lösung kristallisierten zweierlei Körper, nämlich orangegelbe Nadeln einerseits und große rubinrote Prismen andererseits. Durch mechanische Trennung und mehrmaliges Umkristallisieren wurde jedes der beiden Salze rein erhalten und daraus durch Ansäuern und Destillieren im Dampfstrom die reinen Säuren dargestellt. Die orangegelben Nadeln lieferten wiederum die Substanz 122,5°, die roten Prismen ein zwischen 86°—87° schmelzendes Produkt.

1. Substanz 122,5°. 0,1224 g Substanz gaben 0,1664 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_3O_3NCl_4$:	Gefunden:
Cl	34,09	33,61 %.

= 4,6-Dichlor-2-nitrophenol.

2. Substanz 86°—87°. 0,1257 g Substanz gaben 0,1032 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_4O_3NCl$:	Gefunden:
Cl	20,43	20,30 %.

= 4-Chlor-2-nitrophenol.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen 4,6-Dichlor-2-nitrophenol und 4-Chlor-2-nitrophenol.
2. Die Bildung von Nitroanisolsulfochlorid und Chlornitranisol konnte nicht konstatiert werden.
3. Die Wirkung des Aluminiumchlorids bestand lediglich darin, daß das Nitroanisol verseift wurde.[1])

IV. Derivate der o-Nitroanisol-p-sulfonsäure.

o-Nitroanisol-p-sulfonchlorid. Diese Verbindung entsteht in beinahe theoretischer Ausbeute nach der gewöhnlichen Bildungsweise der Sulfonchloride.

5 g o-nitroanisolsulfosaures Ammoniak werden bei 95° getrocknet und mit 6 g Phosphorpentachlorid fein verrieben. Die Mischung wird hierauf ca. 1 Stunde lang im Wasserbad erwärmt und das zähflüssige Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Es scheidet sich ein hellgelbes, kristallinisches Produkt ab, welches abfiltriert und mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen wird (5 g). Er besitzt einen eigentümlichen terpentinölähnlichen Geruch und löst sich leicht in kaltem Benzol oder Toluol, während er in Petroläther und

[1]) Gattermann und Hartmann, Ber. 25, 3531 (Verseifung von Phenoläthern).

Ligroïn in der Hitze mäßig, in der Kälte schwer, bis unlöslich ist. Aus einer Mischung von absolutem Benzol mit trockenem Petroläther, Siedepunkt 70°—80°, erhält man beim raschen Abkühlen feine, weiße Nädelchen, beim langsamen Verdunsten centimeterlange, durchsichtige und stark glänzende Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen. Schmelzp. 66°. Gegen kaltes Wasser ist die Verbindung völlig beständig, sie wird erst bei anhaltendem Kochen verseift.

0,1622 g Substanz gaben 0,0911 g AgCl und 0,1547 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8O_5NSCl$:	Gefunden:
Cl	14,09	13,88 %
S	12,74	13,09 „.

o-Nitroanisol-p-sulfonchlorid kann auch durch Nitrierung von Anisol-p-sulfonchlorid gewonnen werden; diese Darstellungsmethode wird weiter unten beschrieben.

o-Nitroanisol-p-sulfonamid. 1 g des trockenen Sulfonchlorides wird mit 5 g Ammonkarbonat verrieben, das Ganze 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Eiswasser eingetragen. Der kristallinische Niederschlag wird gewaschen und dann aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das Sulfamid bildet lange, gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 146,3°.

0,1171 g Substanz gaben 12,23 ccm N bei 15° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_8O_5N_2S$:	Gefunden:
N	12,07	12,00 %.

o-Nitroanisol-p-sulfonsäuremethylester entsteht in geringer Ausbeute, wenn man Nitroanisolsulfonchlorid in der 10—12fachen Gewichtsmenge absoluten Methylalkohols auflöst und diese Lösung mehrere Tage lang stehen läßt. — Um größere Ausbeuten zu erzielen, wurde an Stelle von Methylalkohol eine Natriummethylatlösung verwendet. Die sofort entstandene Fällung erwies sich als ein Gemisch von Kochsalz und nitroanisolsulfonsaurem Natron, während das Filtrat beim Eingießen in Wasser keine Spur eines Esters abschied. Durch die Bildung von Natriumchlorid ist der Beweis geleistet, daß primär der Ester entstanden ist; dieser hat dann auf überschüssigen Methylalkohol methylierend eingewirkt, genau so, wie z. B. Benzolsulfonsäureester auf Äthylalkohol wirkt:[1])

[1]) Krafft, Ber. 26, 2829.

$$C_6H_3.OCH_3.NO_2.SO_2Cl + CH_3ONa = NaCl + C_6H_3.OCH_3.NO_2.SO_2OCH_3.$$

$$C_6H_3.OCH_3.NO_2.SO_2OCH_3 + CH_3OH = (CH_3)_2O + C_6H_3.OCH_3.NO_2.SO_2OH.$$

$$C_6H_3.OCH_3.NO_2.SO_2OH + CH_3ONa = CH_3OH + C_6H_3.OCH_3.NO_2.SO_2ONa.$$

Es würde sich also einfach darum handeln, einen Überschuß von Methylalkohol zu vermeiden. Zu diesem Zweck löst man 1 Mol. des Sulfonchlorids in absolutem Benzol und trägt in die Lösung $1^1/_2$ Mol. festes, alkoholfreies Natriummethylat ein, kocht mehrere Stunden lang am Rückflußkühler, filtriert und läßt das Filtrat verdunsten. Es bleibt ein öliger Rückstand, welcher durch Verreiben mit einigen Tropfen Petroläther, Siedep. 20°—30°, fest und kristallinisch wird. Das Kristallmehl löst man in einem Gemisch von 1 Vol. absolutem Toluol mit 10 Vol. Ligroïn, Siedep. 110°—115°, beim Abkühlen scheiden sich farblose, diamantglänzende Prismen von $^1/_2$ cm Länge ab. Schmelzp. 83° (Vorbad 75°).

Durch kochendes Wasser wird der Ester partiell verseift, der nicht verseifte Anteil kristallisiert beim Erkalten in schneeweißen dünnen Nadeln.

0,098 g Substanz gaben 5 ccm N bei 15,5° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_9O_6NS$:	Gefunden:
N	5,66	5,80 %.

o-Anisidin-p-sulfonsäure. Zur Ermittelung der Stellung der Sulfongruppe in der Nitroanisolsulfonsäure schien deren Reduktionsprodukt geeignet. Es lag ja nahe, durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff zu einer der drei Anisolsulfonsäuren zu kommen, Säuren, die durch ihre Amide und Anilide leicht auseinanderzuhalten sind. Die experimentelle Durchführung dieses Gedankens ließ sich nur bis zur Diazoverbindung realisieren; die Elimination der Diazogruppe gelang weder mit einer auf gewöhnliche Weise hergestellten Diazoniumlösung, noch mit dem festen Diazokörper.

Zur Reduktion kann direkt die Lösung verwendet werden, wie man sie durch Eingießen des Sulfonierungsgemisches (z. B. aus 10 g o-Nitroanisol + 7,65 g Chlorsulfonsäure) in Wasser erhält. Durch Ausschütteln mit Äther oder durch Ausfrieren wird die Flüssigkeit von Chlornitroanisol und Nitroanisol be-

freit, hierauf mit 150 g 10prozent. Salzsäure und 25 g Zinngrannalien versetzt und ca. 2 Stunden lang auf dem schwach siedenden Wasserbad erwärmt. Zur Beendigung der Reaktion läßt man 8—10 Stunden lang stehen, filtriert und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wird rasch eingedampft, gegen Schluß mit etwas Tierkohle aufgekocht und im Kohlensäurestrom weiter konzentriert. Man gewinnt so stark glänzende, dünne Nadeln, die vollkommen aschefrei sind. Diese sind nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein.

0,1293 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 14° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_9O_4NS$:	Gefunden:
N	6,91	7,09 %.

Die Anisidinsulfonsäure löst sich leicht in Wasser; die Lösungen färben sich durch Oxydation braun, können aber durch kurzes Kochen mit Tierkohle wieder entfärbt werden. Die wäßrige Lösung nimmt auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten neutralen Eisenchloridlösung eine bordeauxrote Farbe an; aus Silbernitratlösung wird metallisches Silber abgeschieden. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Sowohl salpetrige Säure wie Amylnitrit führen die Anisidinsulfonsäure in die Diazoverbindung über. Letztere vereinigt sich mit alkalischer β-Naphtollösung zu einem prachtvoll blaustichig-roten Azofarbstoff.

p-Methoxy-m-amidothiophenol entsteht aus dem o-Nitroanisol-p-sulfonchlorid durch vollständige Reduktion, hierfür stehen verschiedene Methoden zur Verfügung: Reduktion mit Jodwasserstoffsäure[1]), mit Zinkstaub[2]) in schwefelsaurer Lösung, die Anwendung von Zinn[3]), die sich in unserem Falle am besten bewährt hat.

Zur Reduktion von 5 g Nitroanisolsulfonchlorid erhitzt man 150 g 10prozent. Salzsäure, nachdem man sie mit 150 ccm Wasser verdünnt hat, auf ca. 90°, und trägt unter kräftigem Umrühren im ganzen 25 g Zinngrannalien und einen kleinen Teil des Chlorids ein; letzteres schmilzt auf der Flüssigkeit und verschwindet allmählich. Sind keine Öltröpfchen mehr

[1]) Ber. 24, 337. [2]) Ber. 28, 239.
[3]) Ber. 14, 489.

sichtbar, so wird eine neue Portion eingetragen, wieder etwas Zinn zugesetzt, das Verschwinden des Oles abgewartet usw.

Anfänglich geht die Reaktion sehr träge; man tut gut, sie durch Zusatz von einigen Tropfen Platinichlorwasserstoffsäure zu beleben; ist einmal eine bestimmte Menge Zinnchlorür gebildet, so verläuft der Vorgang viel schneller. Am Ende der Operation angelangt, filtriert man heiß, verdünnt stark und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Zinnsulfid scheidet sich in sehr leicht filtrierbarer Form ab; es wird tüchtig nachgewaschen. Die wasserhellen Filtrate werden im Vakuum unter Anwendung eines Kohlensäurestroms bis auf 10 ccm konzentriert, dann nochmals auf 300 ccm verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der neuerdings auf 10 ccm eingedampften Flüssigkeit scheiden sich derbe, gelbliche und stark glänzende Kristalle (1,5 g) ab; die Mutterlauge liefert durch vollständiges Eindampfen weitere 1,25 g desselben Körpers. Ausbeute 73 %.

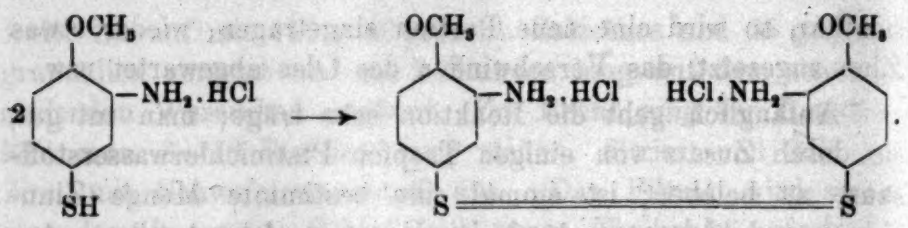
Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, in die abgekühlte Flüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und hierauf Äther hinzugefügt. Es fällt direkt analysenreines Thiophenolchlorhydrat aus.

0,1393 g Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1050 g AgCl und 0,1704 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_{10}ONSCl$:	Gefunden.
Cl	18,50	18,63 %
S	16,73	16,88 „.

Das reine p-Methoxy-m-amidothiophenolchlorhydrat bildet geruchlose, weiße Nädelchen, die sich bei 170° bräunlich färben und zwischen 230° und 235° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Es ist in Wasser spielend löslich und neigt leicht zur Bildung übersättigter Lösungen, aus welchen durch Einimpfen einer Spur der festen Verbindung die Kristallisation eingeleitet werden kann. Ebenfalls löslich ist es in luftfreiem Ätznatron; auf Zusatz von Essigsäure fällt das in Wasser unlösliche freie Amidothiophenol in weißen, rasch verharzenden Flocken aus.

Das Thiophenolchlorhydrat ist ein unbeständiger Körper; er oxydiert sich rasch zum Disulfidchlorhydrat:



Nachweis der SH- und der NH_2-Gruppe im p-Methoxy-m-amidothiophenol.

Salze. Die Mercaptane sind bekanntlich durch die Unlöslichkeit ihrer Schwermetallsalze ausgezeichnet.

Das Quecksilbersalz entsteht durch Vereinigung einer wäßrigen Lösung des Thiophenolchlorhydrates mit einer wäßrigen Sublimatlösung als zitronengelbe, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliche Fällung.

Das Bleisalz wird dargestellt durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Thiophenolchlorhydrates mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung; es entsteht ein grobflockiger, gelber Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit heißem Alkohol vollständig chlorfrei ist. Er löst sich wie das Quecksilbersalz leicht in verdünnter Salpetersäure.

p-Methoxy-m-amidophenyldisulfid und dessen Chlorhydrat. Hübner und Alsberg[1]) stellen aus Thiophenolen die Disulfide dar, indem sie erstere in der berechneten Menge Alkalihydroxyd auflösen und die berechnete Menge Jod eintragen. Die Oxydation verläuft nach dem Schema:

$$2\,R.SH \longrightarrow 2\,R.SNa + J_2 = 2\,NaJ + R.S = S.R.$$

Demgemäß löst man 0,5 g Thiophenolchlorhydrat in wenig Wasser, klärt die milchige Trübung mit einer Spur Salzsäure und fügt 26 ccm n/5-NaOH hinzu. Dabei scheiden sich in der Regel weiße Flocken von Disulfid aus und es tritt ein äußerst unangenehmer Geruch auf. Man setzt 0,33 g Jod hinzu, worauf sich schwere, ziemlich rasch verharzende Flocken absetzen, erwärmt ca. 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, macht mit NaOH deutlich alkalisch und filtriert heiß. Das rohe Disulfid wird mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit Soda gefällt; das getrocknete

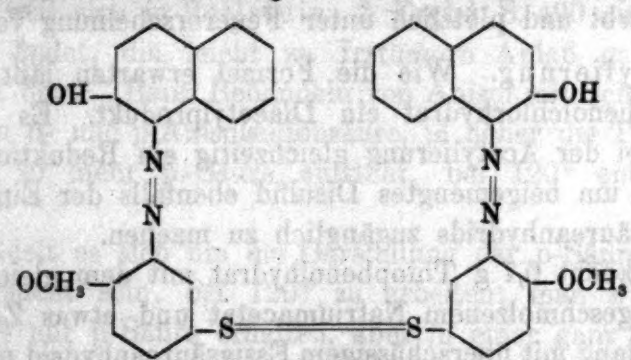
[1]) Ann. Chem. 156, 330.

Produkt löst sich leicht in heißem Toluol und wird daraus mit Ligroïn in weißen, kugeligen Kristallen, die sich an der Luft violett färben, gefällt.

Das Disulfid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe, die beim Erwärmen über dunkelgrün in dunkelblau übergeht.

In Salzsäure löst es sich unter Bildung des Chlorhydrates. Dieses bildet weiße Kristalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, allerdings lange nicht so leicht, wie diejenigen des Thiophenolchlorhydrates. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Diazotierung. Das Thiophenolchlorhydrat geht unter der Einwirkung von salpetriger Säure zunächst in das Disulfidchlorhydrat über, welches sich glatt diazotieren läßt. Man erhält eine gelbe Diazoniumlösung, welche sich mit β-Naphtol in alkalischer Lösung zu einem blutroten Azofarbstoff kombiniert. Die Farbstoffsäure ist wesentlich blaustichiger als das Natriumsalz und dürfte folgende Konstitution besitzen:



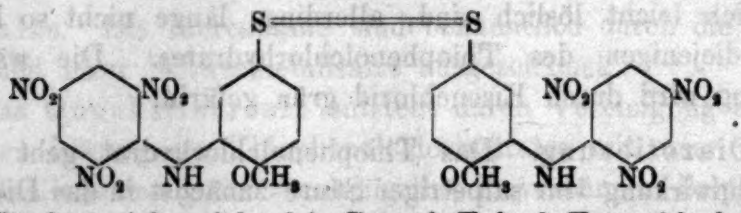
Kondensation mit Pikrylchlorid. 0,5 g Thiophenolchlorhydrat, 0,65 g symm. Chlortrinitrobenzol und 0,5 g geschmolzenes Natriumacetat werden in alkoholischer Lösung 5 Stunden lang gekocht, die Lösung färbt sich dabei intensiv rot und scheidet eine rote, kristallinische Substanz aus. Man filtriert, wäscht mit Alkohol bis zum farblosen Ablauf, dann mit Wasser, um Chlornatrium und pikrinsaures Natron zu entfernen, und trocknet den braunroten Rückstand. Zur Reinigung kocht man denselben mit einer Mischung von gleichen Teilen Toluol und Ligroïn, Siedep. 110°—115°, aus und versetzt mit heißem Ligroïn, bis eine bleibende Trübung ent-

steht. Zu deren Beseitigung wird nochmals aufgewärmt und dann langsam abkühlen gelassen: Es scheiden sich blaustichig rote, mikroskopisch kleine Nadeln aus, die sich zu groben Flocken vereinigen.

0,1258 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 15,6° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_{14}N_6S_2$:	Gefunden:
N	15,33	15,50 %.

Die neue Verbindung besitzt die Formel



Sie löst sich spielend in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol und Anisol; in gewöhnlichem Alkohol ist sie selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich. Die Verbindung schmilzt zu einer roten Flüssigkeit, welche beim stärkeren Erhitzen zunächst unverändert bleibt, sich dann schwarz färbt und plötzlich unter Feuererscheinung verpufft.

Acetylierung. Wie die Formel erwarten läßt, liefert das Thiophenolchlorhydrat ein Diacetylprodukt. Es ist notwendig, bei der Acetylierung gleichzeitig ein Reduktionsmittel zuzufügen, um beigemengtes Disulfid ebenfalls der Einwirkung des Essigsäureanhydrids zugänglich zu machen.

Man kocht 0,7 g Thiophenolhydrat mit dem gleichen Gewicht an geschmolzenem Natriumacetat und etwas Zinkstaub 2 Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und gießt dann in Wasser. Wenn das Anhydrid verseift ist, wird der feste Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroïn, Siedep. 99° — 100°, umkristallisiert. Man erhält durchsichtige, stark glänzende tafelige und keilförmige Kristalle.

0,0718 g Substanz gaben 3,4 ccm N bei 15° und 707 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3NS$:	Gefunden:
N	5,16	5,25 %.

Es sind somit 2 Acetylgruppen eingetreten, wovon die eine auf die NH_2-, die andere auf die SH-Gruppe entfällt. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol,

Chloroform; mäßig löslich in siedendem, schwer in kaltem Ligroïn. Schmelzp. 85°—86°.

V. Konstitution der o-Nitroanisol-p-sulfonsäure, sowie der sich von ihr ableitenden Derivate.

Bei der Aufgabe, die Konstitution der o-Nitroanisolsulfonsäure zu bestimmen, führte die gleiche Methode zum Ziel, welche Post beim p-Nitrophenol angewendet hat. Dieser Weg ergab zugleich die Möglichkeit, die Franklinsche Säure aus Anisol-p-sulfamid näher zu untersuchen. Genau wie Post durch Sulfonierung von p-Nitrophenol einerseits und durch Nitrierung von Phenol-o-sulfonsäure andererseits dasselbe Produkt erhielt, konnte gezeigt werden, daß durch Sulfonierung von o-Nitroanisol oder durch Nitrierung von Anisol-p-sulfonsäure identische Produkte entstehen.

Zunächst handelte es sich um die Darstellung der Anisol-p-sulfonsäure.

Diese muß hier deshalb etwas eingehender behandelt werden, weil sich in Beilstein, 2. Ergbd. S. 490 eine Angabe darüber findet, die leicht zu Irrtümern Anlaß geben kann. Es heißt dort: „Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entstehen o- und p-Anisolsulfonsäure, je höher die Temperatur ist, um so mehr p-Säure entsteht, bei 120° entsteht nur p-Säure."

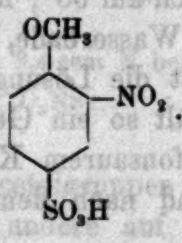
Handelt es sich um die Darstellung der p-Säure, so wird man versucht sein, bei 120° zu arbeiten; man würde dann allerdings nur p-Säure erhalten, aber in einer ganz minimalen Ausbeute. Shober[1]), der die Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol eingehend studiert hat, gibt in seiner Originalarbeit für Anisol-p-sulfonsäure folgende Vorschrift: 40 g Anisol werden mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt, hierbei steigt die Temperatur rasch auf 68°; man erwärmt 35 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade, gießt auf Eis, neutralisiert mit Kreide und setzt die Lösung des Calciumsalzes mit Pottasche um. Man erhält so ein Gemenge, welches hauptsächlich aus anisol-p-sulfonsaurem Kalium mit sehr wenig o-Verbindung besteht und nach dem Trocknen direkt zur

[1]) Am. Chem. Journ. 18, 859.

Überführung in die Sulfonchloride verwendet werden kann. Beim Verreiben der Kaliumsalze mit Phosphorpentachlorid tritt starke Erwärmung auf, so daß sich die Masse verflüssigt. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad. Das Gemisch von o- und p-Anisolsulfonchlorid scheidet sich als weißer, fester Körper ab und wird über Schwefelsäure getrocknet und dann durch Erhitzen mit überschüssigem Ammonkarbonat in die Sulfamide übergeführt. Durch zweimaliges Umkristallisieren erhält man reines Anisol-p-sulfonamid in weißen Nadeln.

Nitrierung von Anisol-p-sulfonamid. Franklin[1]) erhielt bei der Nitrierung von Anisol-p-sulfamid m-Dinitrobenzol und Nitroanisol-p-sulfonsäure, welche er durch das in gelben Nadeln vom Schmelzp. 138°—140° kristallisierende Amid charakterisieren konnte.

Eine Wiederholung seines Versuches wurde in folgender Weise ausgeführt: 4,4 g Anisol-p-sulfamid wurden langsam und unter guter Kühlung in 10 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,52, eingetragen, das Nitriergemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich 0,28 g m-Dinitrobenzol ausschieden, und das Filtrat mehrmals mit Alkohol verdampft, um die Salpetersäure zu zerstören. Statt nun nach Franklins Vorschrift den sirupösen Rückstand mit Kaliumhydroxyd zu neutralisieren, wurde er mit Ammoniak verrieben, das ausgeschiedene nitroanisolsulfonsaure Ammoniak abfiltriert und bei 95° getrocknet und daraus in der oben beschriebenen Weise das Sulfamid hergestellt. Dieses bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 146,3° und ist mit dem aus o-Nitroanisol hergestellten vollkommen identisch; infolgedessen müssen auch die zugrunde liegenden Sulfonsäuren identisch sein. Da nun diese einmal aus o-Nitroanisol und anderseits aus p-Anisolsulfonsäure entstehen, so folgt für beide Säuren und deren Derivate dieselbe Konstitutionsformel:



[1]) Am. Chem. Journ. 20, 463.

Nitrierung von Anisol-p-sulfonchlorid. An Stelle von Anisol-p-sulfonamid kann auch das entsprechende Sulfonchlorid nitriert werden; man erhält so direkt o-Nitroanisol-p-sulfonchlorid in schöner Ausbeute. Das Verfahren entspricht dem von Erdmann[1]) für die Naphtalinsulfonchloride angegebenen:

5 g Anisol-p-sulfonchlorid werden in kleinen Portionen in 25 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,475, eingetragen. Temperatur -7^0 bis -5^0.

Man gießt dann auf Eis, filtriert den gelblich weißen Niederschlag ab, wäscht gut aus und kristallisiert nach dem Trocknen aus Benzol-Ligroïn um: Prismen vom Schmelzp. 66^0.

Mit Ammonkarbonat entsteht daraus o-Nitroanisol-p-sulfonamid, Schmelzp. $146{,}3^0$.

Auf diese Art konnte die Konstitution der Nitroanisulfonsäure noch einfacher und rascher ermittelt werden.

Anwendung des p-Methoxy-m-amidothiophenols zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen.

Es wurde von verschiedenen Forschern versucht, auf synthetischem Wege die Frage zu entscheiden, ob die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe durch die Anwesenheit einer Sulfhydrylgruppe bedingt seien.

So haben Friedländer und Mauthner[2]) SH-Gruppen enthaltende Azofarbstoffe, Chinonimidfarbstoffe und Anthrachinonfarbstoffe dargestellt. Ihre Produkte waren in Schwefelnatrium mehr oder weniger löslich[3]), zeigten in manchen Fällen auch die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben, und zwar dann, wenn der SH-freie Körper bereits an und für sich diese Eigenschaft besitzt. Nach Friedländer ist infolgedessen die SH-Gruppe kein Charakteristikum der Schwefelfarben.

---

[1]) Ann. Chem. 275, 235.

[2]) Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 1904, 333.

[3]) Anmerkung: Die Löslichkeit der SH-Gruppen enthaltenden Azofarbstoffe in Schwefelnatrium beruht nicht etwa auf einer reduktiven Spaltung der Azogruppe, denn diese ist gegen Schwefelnatrium beständig; vergl. Bamberger und Hübner, Ber. 36, 3822. D. R. P. 148213.

Auch die Gesellschaft für Chemische Industrie[1]) in Basel hat analoge Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften beschrieben, welche aber bis jetzt noch nicht im Handel erschienen sind.

Außer an den genannten Farbstoffklassen wurde die Frage der Schwefeleinführung an den Thiazinen studiert. Der Thiazinkomplex liegt ja nach Vidals Auffassung[2]) vielen Schwefelfarbstoffen zugrunde. Vidal hat seine Formeln allerdings nicht experimentell bewiesen, auch bringen diese manche Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe nicht zum Ausdruck; jedoch findet der ihnen zugrunde liegende Gedanke durch die Arbeiten von Gnehm und Kaufler[3]) eine Stütze.

Für die Vidalsche Auffassung sprechen ferner die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]), nach welchen fertige Thiazinfarbstoffe als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Sulfinfarben verwendet werden.

Andere wiederum suchten in Analogie mit der Thiazinbildung direkt, d. h. ohne nachträgliche Schwefelung, zu Thiazinfarbstoffen mit SH-Seitenketten zu kommen. Die ersten, die in dieser Richtung vorgingen, waren Meyenberg und Levy.[5]) Sie beschrieben die Bildung eines Farbstoffs aus Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure und o-Dithiophenol. Leider finden sich in der betreffenden Abhandlung keinerlei Analysenbelege, so daß über die Reinheit ihres Produktes keine Anhaltspunkte vorliegen.

Das Verfahren von Meyenberg und Levy ist von der Clayton Company patentiert worden; es soll darnach ein dem Immedialreinblau ähnlicher Farbstoff gewonnen werden.

Auch die Absicht von Green und Perkin[6]), über Di- und Tetrathiosulfonsäuren von p-Diaminen zu Farbstoffen von bekanntem Typus zu gelangen, hat sich bislang nicht verwirklichen lassen.

---

[1]) F. P. 337329; Chem. Ztg. 1904, 410 u. 801.

[2]) Ann. Chem. 230, 76; Rev. gén. d. mat. col. 1902, 84; Monit. Scient. 1903, 427 u. 888; 1905, 25; F. S. 231188.

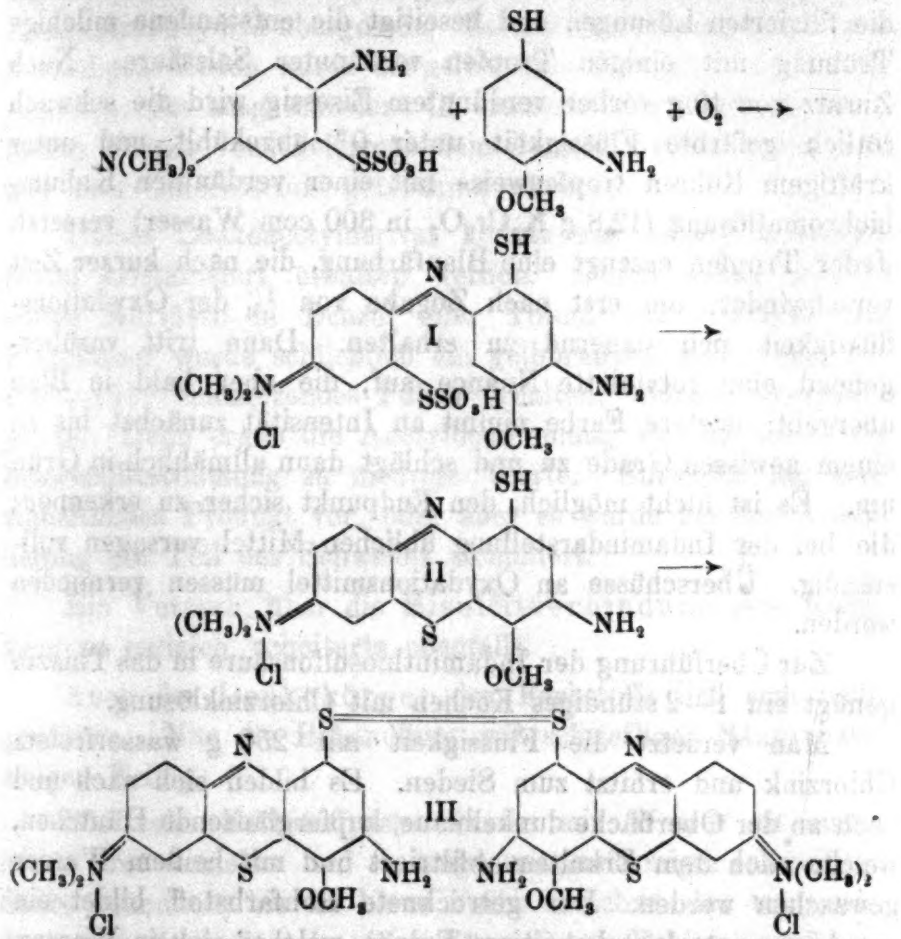
[3]) Ber. 37, 2617 u. 3032.

[4]) D. R. P. 141357, 141358, 153861; F. P. 308557 und Zusätze.

[5]) Rev. gén. mat. col. 1902, 212.

[6]) Journ. Chem. Soc. 83, 1201; Centralbl. 1903, II, 1328.

Nachdem sich im p-Methoxy-m-amidothiophenol ein leicht zugängliches Merkaptan darbot, wurde versucht, mit Hilfe dieses Körpers auf synthetischem Wege zu geschwefelten Thiazinen zu gelangen, gemäß dem folgenden Schema:



Als Oxydationsmittel diente zunächst Natriumhypochlorit; dabei entstanden Produkte, die nicht zu weiterer Untersuchung einluden.

Besser verlief die Oxydation mit Kaliumbichromat in saurer Lösung; allerdings war auch hier die Ausbeute an Thiazinfarbstoff eine geringe, wohl infolge von Nebenreaktionen, welche der Anwesenheit der Sulfhydrylgruppe zuzuschreiben sind.

Die Menge des anzuwendenden Oxydationsmittels ist verschieden, je nachdem man vom Thiophenol oder von dessen Disulfid ausgeht. Am besten verwendet man frisch hergestelltes Thiophenol, welches nur Spuren von Disulfid enthält.

Ausführung der Oxydation. Man löst 13 g kristallisierte Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in zwei Liter heißem Wasser, ferner 10 g p-Methoxy-m-amidothiophenolchlorhydrat in möglichst wenig lauwarmem Wasser, vereinigt die filtrierten Lösungen und beseitigt die entstandene milchige Trübung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure. Nach Zusatz von 40 g vorher verdünntem Eisessig wird die schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit unter 0° abgekühlt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer verdünnten Kaliumbichromatlösung (12,8 g $K_2Cr_2O_7$ in 300 ccm Wasser) versetzt. Jeder Tropfen erzeugt eine Blaufärbung, die nach kurzer Zeit verschwindet, um erst nach Zugabe von $^1/_5$ der Oxydationsflüssigkeit sich dauernd zu erhalten. Dann tritt vorübergehend eine rotviolette Nuance auf, die aber bald in Blau übergeht; letztere Farbe nimmt an Intensität zunächst bis zu einem gewissen Grade zu und schlägt dann allmählich in Grün um. Es ist nicht möglich, den Endpunkt sicher zu erkennen; die bei der Indamindarstellung üblichen Mittel versagen vollständig. Überschüsse an Oxydationsmittel müssen vermieden werden.

Zur Überführung der Indaminthiosulfonsäure in das Thiazin genügt ein 1—2 stündiges Kochen mit Chlorzinklösung.

Man versetzt die Flüssigkeit mit 250 g wasserfreiem Chlorzink und erhitzt zum Sieden. Es bilden sich nach und nach an der Oberfläche dunkelblaue, kupferglänzende Häutchen, welche nach dem Erkalten abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen werden. Der getrocknete Rohfarbstoff bildet ein graublaues, stark aschehaltiges Pulver, welches sich in Wasser, Säuren und Alkalien wenig oder gar nicht löst und von organischen Lösungsmitteln nur spurenweise aufgenommen wird. Einzig Nitrobenzol und Pyridin besitzen ein etwas stärker ausgeprägtes Lösungsvermögen.

Die Reinigung des Rohfarbstoffs wurde nach verschiedenen Verfahren durchzuführen versucht.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das feingepulverte Produkt mit braunvioletter Farbe auf. Beim Einfließenlassen der filtrierten Lösung in kaltes Wasser wurde der ursprüngliche Farbstoff in blauen, aber noch sehr stark aschehaltigen Flocken ausgeschieden.

Auch Versuche, durch Reduktion und gleichzeitige Acetylierung zum Ziele zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Z. B. 2 g Rohprodukt, 2 g geschmolzenes Natriumacetat und 4 g Zinkstaub wurden feinst gepulvert und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen. Es trat Erwärmung auf. Nach 3 stündigem Sieden wurde die gelbbraune Flüssigkeit in Wasser gegossen; das ausgeschiedene Öl erstarrte allmählich zu einem festem Körper von ekelerregendem Geruch, welcher gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Dieses Leukoacetylderivat konnte aus keinem Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden. Durch häufig wiederholtes Auflösen in Benzol oder Toluol und Umfällen mit Petroläther wurde schließlich ein gelbbraunes, aschefreies, bei 120°—121° schmelzendes Pulver erhalten, welches analysiert wurde. Doch ergab die Acetylbestimmung viel zu hohe, die Schwefelbestimmung zu niedrige Werte. Entweder lag kein einheitliches Produkt vor, oder aber es wurde bei der Acetylierung ein Teil des Schwefels eleminiert.

Ein Versuch, über die Bisulfitverbindung eine Reinigung zu erzielen, scheiterte ebenfalls.

Auch der Leukokörper des Farbstoffs ließ sich nicht gewinnen. Nur die Behandlung mit schwefliger Säure hatte einigen Erfolg.

Die rohe Farbstoffpaste wurde mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und so lange mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt, bis die blaue Farbe verschwunden war; man filtriert, verjagt die schweflige Säure durch Erhitzen und versetzt unter Abkühlung mit Ammoniak unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes. Der ausgeschiedene Farbstoff wird mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Trocknen so lange mit absolutem Alkohol extrahiert, als noch Blaufärbung auftritt. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein dunkelviolettblaues, kupferglänzendes Pulver gewonnen, welches vollkommen aschefrei ist. Dieses wurde nach dem Trocknen zur Analyse verwendet.

Die Zahlen für Schwefel fielen um 2% zu hoch, diejenigen für Stickstoff dagegen um 15% zu niedrig aus; außer-

dem ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß der Farbstoff kein Chlorhydrat zu bilden vermag.

In dem analysierten Produkt erscheint ein Gemisch von einander ähnlichen Verbindungen vorzuliegen; eine weitere Trennung hat sich trotz allen Bemühungen nicht erreichen lassen.

Untersuchung des gereinigten Farbstoffes. Die Verbindung löst sich fast gar nicht in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser mit violettblauer Farbe; sie ist ebenfalls löslich in siedendem Alkohol, ferner in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Reaktionen der wässerigen Lösung.

Verdünnte HCl fällt blaue Flocken, die sich beim Erwärmen zum Teil wieder lösen.

Verdünnte HNO_3 fällt blaue Flocken; Filtrat vollkommen farblos.

Verdünnte Na_2CO_3-Lösung fällt rotviolette Flocken; mit Salzsäure wieder blau.

Verdünnte NaOH-Lösung fällt rote Flocken; mit Salzsäure wieder blau.

Verdünntes NH_3 fällt rote Flocken; mit Salzsäure wieder frei.

(Die letzten 3 Reaktionen unterscheiden den Farbstoff scharf von Methylenblau einerseits und Immedialreinblau andererseits. Beide werden durch verdünntes Alkali in der Kälte gar nicht oder nur sehr schwach verändert, was damit im Zusammenhang steht, daß sie keine primären Amidogruppen enthalten.

Salzsaure $SnCl_2$-Lösung entfärbt momentan.

Na_2S-Lösung fällt zunächst rote Flocken; bei gelindem Erwärmen tritt vollständig Entfärbung ein.

Nach diesem Verhalten steht der Körper ungefähr in der Mitte zwischen einem Thiazin und einem Schwefelfarbstoff.

Verhalten zur Baumwollfaser. Ungebeizte Baumwolle wird direkt nur sehr schwach und unecht angefärbt. Färbt man unter Zusatz von Schwefelnatrium, so erhält man

nach dem Verhängen eine ziemlich starke, aber nicht sehr echte Färbung.

Zur tannierten Faser besitzt der Farbstoff eine große Verwandtschaft; man erhält lebhafte, reinblaue Nuancen von großer Waschechtheit.

Spektroskopische Untersuchung. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung stehen im allgemeinen in gutem Einklang mit den übrigen Eigenschaften. Lage und Form des Spektrums entsprechen beiläufig den Thiazinen.

Lösungsmittel	Farbe	Absorptionsstreifen
Wasser	violettblau	Streifen 606
Alkohol	reinblau	Streifen 617. Schatten rechts
Alkohol + alkoholisches Kali	rot	Absorption in Grün
Amylalkohol	reinblau	Unscharfer Streifen 612. Schatten rechts
Amylalkohol + alkohol. Kali	rot	Absorption in Grün

Zürich, Eidg. Polytechnikum, März 1906.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Über die Spaltung von Terephtalyldiacetessigester und einen Fall von Stereoisomerie;

von

Ludwig Berend und **Paul Herms.**

Eins der wichtigsten Ausgangsprodukte für organische Synthesen ist der Acetessigester. Seine größte Bedeutung verdankt er der Fähigkeit, sich nach zwei Richtungen hin spalten zu lassen und dabei, je nach den Versuchsbedingungen, Keton oder Säure zu liefern. Diese Befähigung zu doppelter Spaltbarkeit überträgt sich auf seine sämtlichen Derivate, die leicht aus seiner Natriumverbindung zu erhalten sind. Da auch diese Verbindung ohne Schwierigkeit gewonnen werden kann, bildet die Acetessigesterkondensation mit darauf folgender Verseifung eine der fruchtbarsten Methoden zur Darstellung komplizierter Monoketone, Polyketone, Ketonsäuren und deren Estern.

Die Ketonspaltung des acylierten Acetessigesters wurde zuerst von Bonn6[1]) ausgeführt; indeß war E. Fischer[2]) der erste, der dabei die Bildung eines Diketons beobachtete. Die Säurespaltung von acyliertem Acetessigester wurde von James[3]) aufgefunden und von Claisen und Haase[4]) zu der Bedeutung einer synthetischen Methode erhoben. Der Wert der Methode ist u. a. am Beispiel des Cinnamyl[5])-, o-Nitrocinnamyl-[6]), α- und β-Naphtoyl-[7]), Dinitrobenzoylacetessigesters[8]) nachgewiesen worden. Jedoch ist in der Literatur

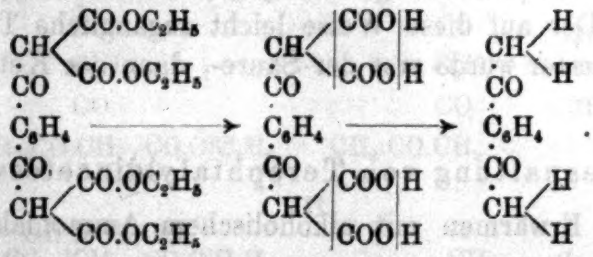
---

[1]) Ann. Chem. 187, 1.
[2]) Ber. 16, 33 und 18, 2131.
[3]) Ann. Chem. 226, 215. [4]) Das. 291, 70.
[5]) Grevel, Diss., Kiel 1901.
[6]) Fischer u. Kunzel, Ber. 16, 33.
[7]) Weiss, Diss., Kiel 1902.
[8]) Hymann u. Berend, dies. Journ. [2] 69, 449.

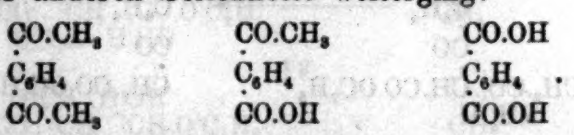
keine Angabe darüber zu finden, wie die Spaltung des Acetessigesters verläuft, wenn er mit dem Radikal einer zweibasischen Säure verkuppelt ist.

Die Acetessigestermethode ist nach Art und Anwendbarkeit den Synthesen an die Seite zu stellen, die mittels Malonsäureester ausgeführt werden können.

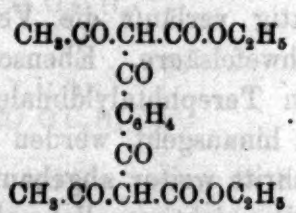
Nach dieser Methode sind Doppelketone zu erhalten, wenn das Radikal einer zweibasischen Säure mit zwei Molekülen Malonester zusammen gekuppelt wird. So erhielt Ingle[1]) beim Kochen von Terephtalyldimalonsäureester mit Schwefelsäure neben Terephtalsäure und Acetylbenzoesäure hauptsächlich Diacetylbenzol:



Die Bildung von Acetylbenzoesäure und Terephtalsäure zeigt indes, daß bei diesem Versuch die Spaltung nicht beim Diacetylbenzol stehen blieb, sondern erst an der einen, dann auch an der anderen Seitenkette weiterging:



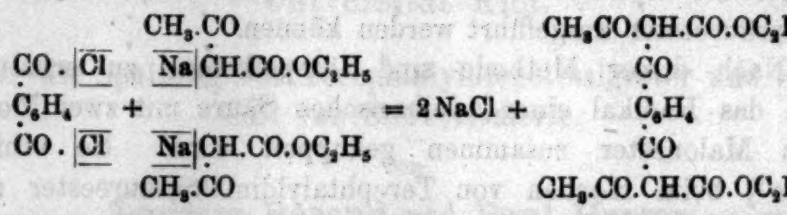
Nach dieser Erfahrung beim Versuche Ingles lag der Gedanke nahe, nachzuforschen, wie die Spaltung bei der entsprechenden Acetessigesterverbindung verlaufen würde. Diesem Körper, dem Terephtalyldiacetessigester, kommt die Formel zu:



Derartige Abkömmlinge des Acetessigesters mit einem zweiwertigen Acyl sind bisher noch nicht dargestellt worden,

[1]) Ber. 27, 2527.

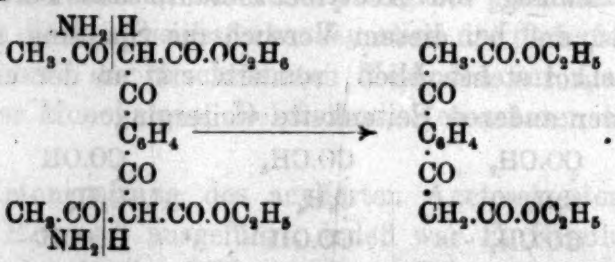
können aber ebenso wie die gewöhnlichen acylierten Acetessigester nach der Methode der fraktionierten Acylierung von Claisen[1]) erhalten werden. So entsteht der Terephtalyldiacetessigester aus Therephtalyldichlorid und Natracetessigester gemäß der Formel:



Der Chemismus dieser Reaktion, die sich in Wirklichkeit bedeutend komplizierter gestaltet, ist von Grevel[2]) dargelegt worden. Der auf diese Weise leicht zugängliche Terephtalyldiacetessigester wurde erst der Säure-, dann der Ketonspaltung unterworfen.

I. Säurespaltung von Terephtalyldiacetessigester.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak wird der Ester gespalten:



Es entstehen Acetamid und Terephtalyldiessigester, also wie zu erwarten war, der Ester einer Ketonsäure.

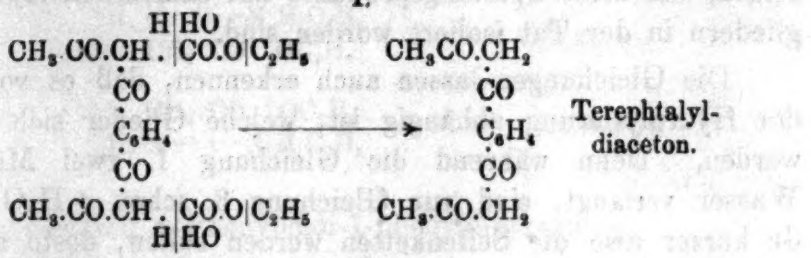
II. Ketonspaltung von Terephtalyldiacetessigester.

Nicht so eindeutig verläuft die Verseifung des Esters beim Kochen mit Schwefelsäure. Ebenso wie die Zersetzung beim oben erwähnten Terephhtalyldimalonsäurester über das normale Spaltprodukt hinausgeht, werden auch hier die Seitenketten Schritt für Schritt weiter abgebaut. Sie zersetzen sich nicht beide gleichzeitig, nicht parallel nebeneinander, sondern

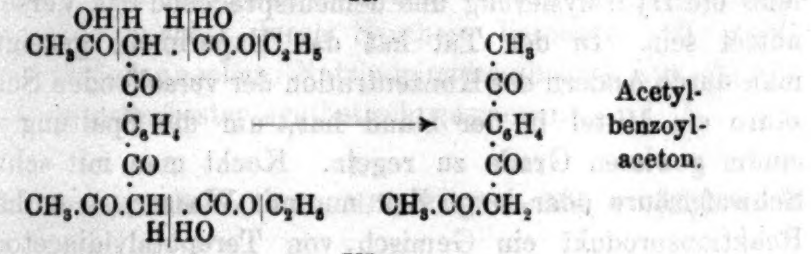
[1]) Ann. Chem. 291, 65.
[2]) Diss., Kiel 1901.

stufenweise nacheinander, so daß die Seitenketten immer abwechselnd ein Stück kürzer werden. Die folgenden Gleichungen mögen diesen Reaktionsverlauf erläutern.

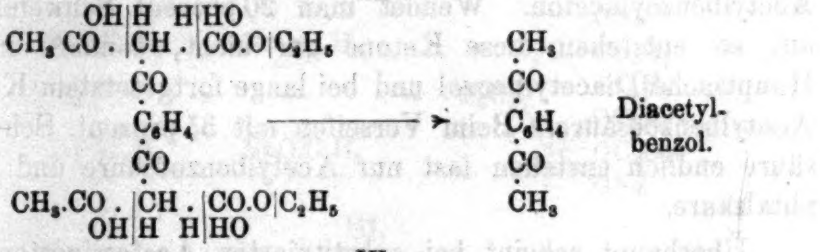
I.



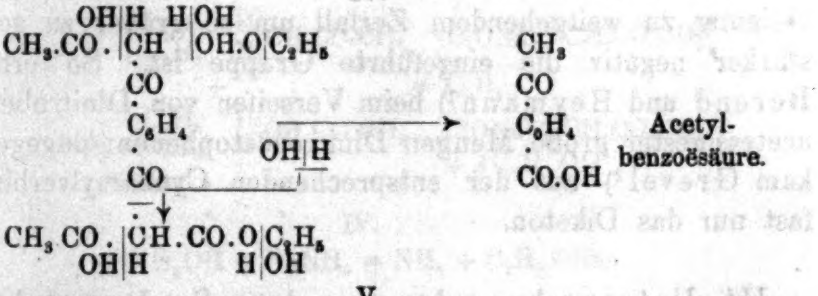
II.



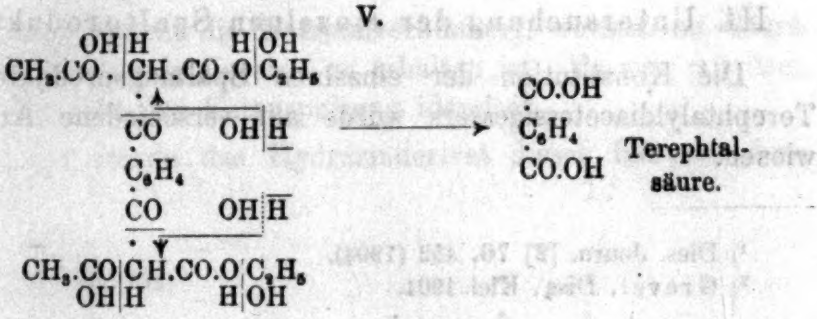
III.



IV.



V.



Man sieht aus diesen Formeln, daß das Reaktionsprodukt alle einzelnen Glieder vom Terephtalyldiaceton bis zur Terephtalsäure enthalten kann. Die vorliegende Arbeit soll nun zeigen, wie diese Spaltungsprodukte mit sämtlichen Zwischengliedern in der Tat isoliert worden sind.

Die Gleichungen lassen auch erkennen, daß es von dem der Hydrolysierung abhängig ist, welche Glieder sich bilden werden. Denn während die Gleichung 1. zwei Moleküle Wasser verlangt, sind zur Gleichung 3. schon 4 H_2O nötig. Je kürzer also die Seitenketten werden sollen, desto stärker muß die Hydrolysierung und dementsprechend das Verseifungsmittel sein. In der Tat hat das Experiment gezeigt, daß man durch Ändern der Konzentration der verseifenden Schwefelsäure ein Mittel in der Hand hat, um die Spaltung bis zu einem gewissen Grade zu regeln. Kocht man mit schwacher Schwefelsäure oder lange Zeit nur mit Wasser, so enthält das Reaktionsprodukt ein Gemisch von Terephtalyldiaceton und Acetylbenzoylaceton. Wendet man 20 prozent. Schwefelsäure an, so entstehen diese Ketone gar nicht, sondern in der Hauptsache Diacetylbenzol und bei lange fortgesetztem Kochen Acetylbenzoësäure. Beim Verseifen mit 35 prozent. Schwefelsäure endlich enstehen fast nur Acetylbenzoësäure und Terephtalsäure.

Überhaupt scheint bei substituierten Acetessigestern die Neigung zu weitgehendem Zerfall um so größer zu sein, je stärker negativ die eingeführte Gruppe ist. So erhielten Berend und Heymann[1]) beim Verseifen von Dinitrobenzoylacetessigester große Mengen Dinitroacetophenon; dagegen bekam Grevel[2]) aus der entsprechenden Cynnamylverbindung fast nur das Diketon.

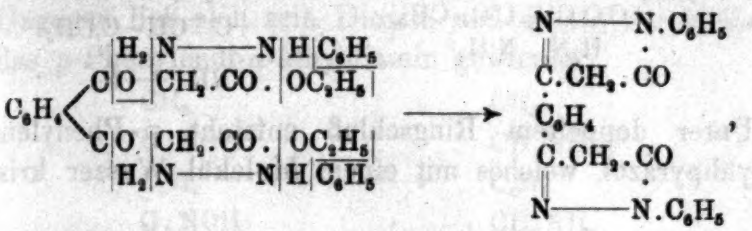
III. Untersuchung der einzelnen Spaltprodukte.

Die Konstitution der einzelnen Spaltungsprodukte des Terephtalyldiacetessigesters wurde auf verschiedene Art bewiesen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 452 (1904).
[2]) Grevel, Diss., Kiel 1901.

1. Das Produkt der Säurespaltung, der Terephtalyldiessigester, wurde mit Phenylhydrazin kondensiert; dabei trat doppelte Ringschließung ein:



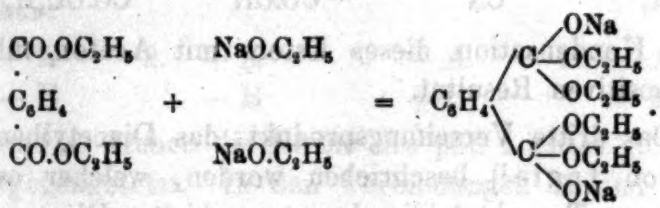
und es entstand p-Phenylendi-1-phenyldipyrazolon.

2. Für das Terephtalyldiaceton wurde die angegebene Konstitution zunächst durch Synthese bewiesen. Es wurde nach der Claisenschen Natriumamidmethode[1]) aus Aceton und Terephtalsäureester synthetisch gewonnen:

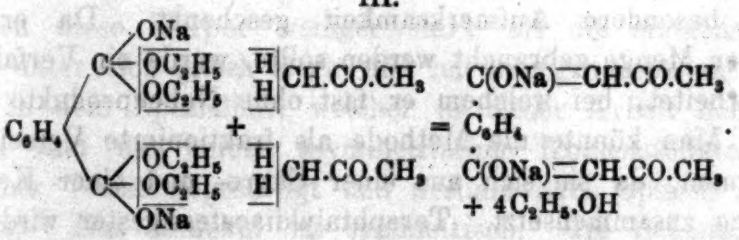
I.

(mit einer Spur Alkohol) $C_2H_5.OH + NH_2Na = NH_3 + C_2H_5ONa$.

II.



III.



IV.

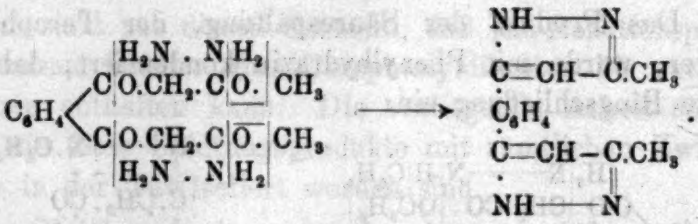
$4(O_2H_5OH + NaNH_2 = NH_3 + C_2H_5.ONa)$.

Dabei entsteht die Natriumverbindung, woraus mit Säure das frei Terephtalyldiaceton zu erhalten ist. Es war mit dem ersten Produkt der Ketonspaltung identisch.

Ferner wurde das Hydrazinderivat dieses Körpers dargestellt:

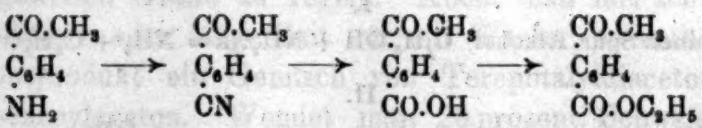
---

[1]) Ber. 38, 693.



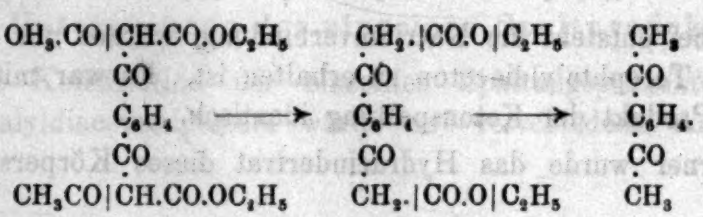
Unter doppeltem Ringschluß entsteht p-Phenylendi-5-methyldipyrazol, welches mit einem Molekül Wasser kristallisiert.

3. Das p-Acetylbenzoylaceton wurde gleichfalls synthetisch zu gewinnen versucht. Da bei der Natriumamidmethode die eine Komponente als Ester vorliegen muß, so wurde zunächst dieser, der p-Acetylbenzoësäureätylester, dargestellt. Ausgangsmaterial war p-Amidoacetophenon, dessen Amidogruppe durch Cyan ersetzt wurde:



Die Kondensation dieses Esters mit Aceton führte zu keinem positiven Resultat.

4. Das dritte Verseifungsprodukt, das Diacetylbenzol, ist bereits von Ingle[1]) beschrieben worden, welcher es durch Spaltung von Terephtalyldimalonester erhielt. Diesem Körper wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Da er in größerer Menge gebraucht werden sollte, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem er fast ohne Nebenprodukte entsteht. Man könnte die Methode als fraktionierte Verseifung bezeichnen, da sie sich aus einer Säure- und einer Ketonspaltung zusammensetzt. Terephtalyldiacetessigester wird zunächst mit alkoholischem Ammoniak, dann mit Schwefelsäure behandelt:



[1]) Ber. 27, 2527.

Mehrere Versuche, an das Diacetylbenzol Blausäure anzulagern, um zum p-Phenylendimilchsäurenitril zu gelangen, scheiterten.

Dagegen ließ sich sein Dioxim und daraus durch Reduktion das p-Phenylendi-α-äthyldiamin gewinnen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C{:}NOH \\ C_6H_4 \\ C{:}NOH \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH.NH_2 \\ C_6H_4 \\ CH.NH_2 \\ CH_3 \end{array}$$

Dieser Körper hat stereochemisches Interesse. Er besitzt 2 asymmetrische Kohlenstoffatome und ist deshalb, nach van't Hoffs Theorie, der Formel entsprechend in 4 raumisomeren Formen denkbar.

Wenn seine asymetrischen C-Atome mit A und B, ihre optischen Eigenschaften mit + und — bezeichnet werden, dann sind die vier möglichen Isomeren durch folgendes Schema darstellbar:

1.	2.	3.	4.
+ A	+ A	— A	— A
+ B	— B	+ B	— B.

1. und 4. drehen die Ebene des pol. Lichtes gleich stark und entgegengesetzt. In den Verbindungen 2. und 3. heben sich die optischen Eigenschaften zum Teil auf. Deshalb drehen diese Körper weniger stark als die erstgenannten, aber unter sich gleich stark und im entgegengesetzten Sinne.

In dem Spezialfall, welcher in dieser Arbeit behandelt wird, sind die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in gleicher Weise abgesättigt und deshalb auch optisch gleichwertig. Das Molekül ist symmetrisch. Im Schema kann deshalb A gleich B gesetzt werden:

1.	2.	3.	4.
+ A	+ A	— A	— A
+ A	— A	+ A	— A.

Die Fälle 2. und 3. fallen dadurch zu einem zusammen und die optischen Eigenschaften erlöschen bei ihnen durch Kompensation. Das p-Phenylendi-α-äthyldiamin ist demnach nur in drei Formen möglich, deren eine optisch inaktiv sein muß und als intramolekulares Racemat betrachtet werden kann. Außer diesen drei monomolekularen Formen kann

durch chemische Vereinigung der Antipoden das normale bimolekulare Racemat von der Form

$$\begin{matrix} +\overset{\frown}{A-A} \\ +\underset{\smile}{A-A} \end{matrix}$$

entstehen.

Durch entsprechende Vereinigung einer der aktiven Formen mit der Mesoverbindung sind partielle Racemate denkbar. Sie werden schematisch durch das Bild

$$\begin{matrix} +A+A \\ +\underset{\smile}{A-A} \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} -A-A \\ -\underset{\smile}{A+B} \end{matrix}$$

dargestellt, d. h. racemische Vereinigung hat bei ihnen zwischen den asymetrischen Kohlenstoffatomen stattgefunden, die entgegengesetztes Rotationsvermögen haben. Dadurch werden die optischen Eigenschaften zur Hälfte aufgehoben.

Außer durch racemische Bindung können sich die einzelnen Formen auch physikalisch in Mischkristallen zusammenschließen. Vollzieht sich dieser Zusammenschluß zwischen äquimolekularen Mengen der Antipoden, so entstehen inaktive Kristalle, die sich schwer in ihre Komponenten zerlegen lassen und als Pseudoracemate bezeichnet werden.

Beim synthetischen Aufbau von Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bilden sich stets inaktive Verbindungen. Diese bestehen, wenn die gebildeten Körper zwei asymmetrische Atome im Moleküle enthalten, fast immer aus einem Gemisch von Racemat und Antiform. Es ist nur in wenigen Fällen gelungen, für solche Substanzen Darstellungsarten zu finden, welche gestatten, die beiden Racemate getrennt voneinander zu gewinnen. So kann das 2-4-Diamidopentan, wie Harries und Haga[1]) gezeigt haben, der Hauptmenge nach als molekulares Racemat erhalten werden, je nachdem es durch saure oder alkalische Reduktion aus Acetylacetondioxim dargestellt wird. Die vollkommene Isolierung der beiden Formen kann durch fraktionierte Kristallisation der Acetylderivate bewirkt werden. Die beiden Racemate unterscheiden sich durch ihre ungleiche Beständigkeit gegen Alkali. Während bei der Behandlung des Dioxims mit Alkohol und

[1]) Ber. 31, 551 und 32, 1191.

Natrium im wesentlichen das alkalilabile Diamin entsteht, herrscht bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure das alkalistabile Isomere vor. Es entstehen demnach in beiden Fällen racemische Gemische, aber von verschiedener quantitativer Zusammensetzung.

Das p-Phenylendi-α-äthyldiamin, welches Gegenstand dieser Arbeit ist, wird durch Reduktion von Diacetylbenzoldioxim mittels Natriumamalgam und Essigsäure dargestellt. Seine Gewinnung ist demnach der des Diamidopentans analog. Im Hinblick auf die Harries-Haga'sche Arbeit muß deshalb angenommen werden, daß auch bei seiner Bereitung ein Gemisch beider Racemate entsteht.

Die Untersuchungen am Diamidopentan lassen es unentschieden, welches von beiden inaktiven Isomeren dem Racemat und welches der Mesoverbindung entspricht. Es erschien deshalb wünschenswert, das p-Phenylendi-α-äthyldiamin auch nach struktureller Richtung hin zu erforschen. Mit den vorliegenden Versuchen wurde daher bezweckt, das spaltbare Racemat dieses Körpers in die Antipoden zu zerlegen und diese vom unspaltbaren Racemat zu trennen. Bei der Schwierigkeit der Materialbeschaffung wurde das gesteckte Ziel nur teilweise erreicht. Es muß einer späteren Arbeit überlassen werden, den Fall weiter aufzuklären.

Die genannten Forscher erbrachten auch ein Beispiel für die Möglichkeit, racemische Formen ineinander umzuwandeln. Es gelang ihnen, das bei 41°—42° siedende Diamidopentan durch Kochen mit Natriumalkoholat zum großen Teil in das bei 29°—30° siedende inaktive Isomere überzuführen. Lücke bezeichnet diese Umwandlung in einer kurzen Notiz[1]) als quantitativ. Doch soll an dieser Stelle mit Genehmigung von Prof. Harries betont werden, daß diese Beobachtung bei späteren Untersuchungen nicht bestätigt werden konnte.

In den synthetisch gewonnenen Gemischen können die Antipoden nach einer der gebräuchlichen Methoden getrennt werden. Ihre Reindarstellung wird durch die Gegenwart der Mesoform erschwert. Bildet diese mit den Antipoden partielle

[1]) Ber. 32, 1196.

Racemate oder Mischkristalle, so ist deren Isolierung durch Umkristallisieren überhaupt nicht möglich.

Im vorliegenden Falle wurden die aktiven Formen durch Vermittelung ihrer Rechts-Bitartrate zu trennen versucht. Die wässerige Lösung des Salzgemisches teilte sich beim fortgesetzten Eindunsten in einen Syrup und eine weiße Kristallmasse. Der Syrup enthielt das Bitartrat der Rechtsform. Die aus ihm frei gemachte Base zeigte eine spez. Drehung von

$$[\alpha]_D^{22^0} = + 18^0\ 8{,}8 \text{ Min.}$$

Durch Zersetzen der Kristallmasse wurde links drehende Substanz erhalten. Ihr spez. Rotationsvermögen betrug

$$[\alpha]_D^{22^0} = - 4^0\ 55{,}8 \text{ Min.}$$

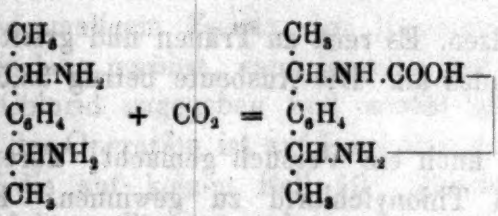
Nachdem sie in Form ihres Bitartrats bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert worden war, ergab sich

$$[\alpha]_D^{22^0} = - 5^0\ 2{,}9 \text{ Min.}$$

Das Rotationsvermögen war also trotz des fortgesetzten Umkristallisierens kaum gestiegen und nicht annähernd auf das der Rechtsform gebracht worden. Es muß daraus geschlossen werden, daß der Linksform ein Körper beigemischt war, welcher die optische Aktivität verminderte und durch Umkristallisieren nicht beseitigt werden konnte. Nach den Erfahrungen am Diamidopentan, konnte diese Beimischung nur aus der Mesoform bestehen. Daß partielle Racemie vorlag, ist nicht anzunehmen; denn aller Wahrscheinlichkeit nach würde sich die Mesoform ebensogut mit der Links- wie mit der Rechtsform verbunden haben. Ferner müßte die Drehung des partiellen Racemats die Hälfte von der der freien Antipode, also mindestens 9° betragen.

Damit stehen die Beobachtungen nicht im Einklang; vielmehr spricht die Tatsache, daß die verhältnismäßig geringe Drehung nur an dem kristallisierenden Teil des Salzes zu beobachten war, dafür, daß Mischkristalle vorgelegen haben und zwar Mischkristalle von den Bitartraten der Links- und der Antiform.

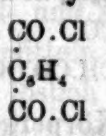
Von Salzen der Base wurde außer den aktiven Bitartraten und dem Dichlorid das Carbamat dargestellt:



5. Die letzten Verseifungsprodukte des Terephtalyldiacetessigesters sind die Acetylbenzoë- und die Terephtalsäure. Die Acetylbenzoësäure ist schon von Ingle[1]) und von Meyer[2]) beschrieben worden, und mit dem letzten Gliede, der Terephtalsäure, ist wieder das Ausgangsprodukt dieser Arbeit erreicht.

Experimenteller Teil.

Terephtalyldichlorid,



wurde nach der Vorschrift von J. Locher[3]) dargestellt. 33 g sorgfältig getrocknete Terephtalsäure wurden mit 148 g Phosphorpentachlorid und 92 g Phosphoroxychlorid zusammengebracht. Beim Anwärmen verflüssigte sich dieses Gemenge zu einer gelblichen, Salzsäuregas entwickelnden Lösung, welche nach dem Verschwinden der Hauptreaktion noch 6 Stunden lang am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gekocht wurde. Beim Stehen über Nacht schied sich aus dieser Lösung der größte Teil des überschüssigen Phosphorpentachlorids kristallinisch aus und konnte auf Glaswolle abgesaugt werden. Aus dem Filtrat wurde das Phosphoroxychlorid, das nur als Lösungsmittel diente, abdestilliert, bis das Thermometer rasch zu steigen begann. Dann wurde die Vorlage gewechselt und das konstant bei 263° übergehende Terephtalylchlorid gesondert aufgefangen. Es erstarrte beim Abkühlen kristallinisch zu langen weißen Nadeln, die bei 79°

---

[1]) Ber. 27, 2527.
[2]) Ann. Chem. 219, 259.
[3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 927.

bis 80° schmolzen. Es reizt zu Tränen und greift die Schleimhäute des Mundes an. Die Ausbeute betrug 33,5 g d. s. 83% der Theorie.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, Terephtalylchlorid mit Hilfe von Thionylchlorid zu gewinnen. Für den vorliegenden Fall erwies sich jedoch diese, sonst allgemein anwendbare Methode als ungeeignet. Denn selbst nach 5stündigem Kochen der Säure mit einem 5fachen Überschuß von Thionylchlorid hatten sich nur sehr geringe Mengen von Terephtalylchlorid gebildet. Sie konnten aus ihrem Gemisch mit unveränderter Terephtalsäure durch Äther extrahiert werden.

Terephtalyldiacetessigester,

$$\begin{array}{c} CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde nach der Methode der fraktionierten Acylierung von Claisen verfahren. Die Reaktion geht in mehreren, durch folgende Gleichung zusammengefaßten Phasen vor sich:

$$2\,CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_6H_4(CO.Cl)_2 + 4\,NaOC_2H_5 = C_6H_4(CO.CH_3.CO.CNa.CO.OC_2H_5)_2 + 2\,NaCl + 4\,C_2H_5OH.$$

Dementsprechend wurden 26 g Acetessigester, 20,3 g Terephtalylchlorid und 27,2 g Natriumalkoholat angewandt. Das Chlorid war in 400 ccm absolutem Äther gelöst, das Natriumalkoholat durch Lösen von 9,2 g Natrium in 160 ccm Alkohol hergestellt. Von diesen Lösungen, welche sich in weiten Glasbüretten befanden, wurden unter ständigem Rühren mit der Turbine zu dem Acetessigester folgende Portionen gegeben:

Natriumäthylat:	Chlorid:
80 ccm	200 ccm
40 „	100 „
20 „	50 „
10 „	25 „
5 „	12,5 „
5 „	12,5 „.

Nach jedesmaligem Zusatz des Natriumäthylats wurde einige Minuten lang gerührt, dann langsam und unter starkem Rühren das Chlorid zugegeben und wieder einige Zeit lang gerührt. Bei der Operation ist auf Innehaltung einer niedrigen Temperatur, die auf keinen Fall 10° übersteigen darf, zu achten. Nachdem alles zugegeben war, wurde das Gefäß unter einer Glocke an einem kühlen Orte über Nacht stehen gelassen. Dabei schied sich ein schwach gelber, fein kristallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wurde. Der so erhaltene Terephtalyldinatracetessigester ist noch mit Kochsalz gemischt.

Das Gemenge wird in Eiswasser gelöst und unter Rühren mit 5 prozent. Schwefelsäure zersetzt. Das Ende der Zersetzung ist durch einen Farbenumschlag gekennzeichnet. Der freie Ester scheidet sich in dicken Klumpen aus. Er läßt sich gleich gut aus Methyl- und Äthylalkohol umkristallisieren, da er in beiden Lösungsmitteln in der Kälte kaum, in der Hitze dagegen sehr leicht löslich ist. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 27 g = 70% der Theorie. In reinem Zustande bildet er ein weißes fein kristallinisches Pulver, welches bei 90° sintert und bei 102,5° glatt schmilzt. Mit Ferrichlorid gibt er Rotfärbung, mit Kupferacetat einen blaugrünen Niederschlag. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester und Kalilauge. Wasser, Alkohol, Ligroin lösen ihn nur in der Wärme. In Äther ist er selbst beim Kochen nur sehr wenig löslich.

Die Elementaranalyse ergab aus 0,2242 g Substanz 0,1188 g H_2O und 0,5047 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,50	61,41 %
H = 5,69	5,93 „

Säurespaltung von Terephtalyldiacetessigester.

10 g des Ester wurden in 50 g 10prozent. alkoholischem Ammoniak unter Rühren mit der Turbine gelöst. Die Lösung, welche sich in einer Pulverflasche befand, wurde im Wasserbade langsam bis auf 60° erwärmt. Dabei trat plötzlich Braunfärbung auf und bei 12stündigem Stehen im Eisschrank

schied sich ein dichter, brauner Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und in ätherischer Lösung mit Essigsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers hinterblieb eine weiße Masse, die beim einmaligen Umkristallisieren aus Alkohol große, eckige Blättchen vom Schmelzpunkt 70° lieferte. Die Kristalle zeigen, zumal nach Reinigung mit Tierkohle, auffallenden Silberglanz, lösen sich leicht in Äther, Eisessig und warmem Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Alkohol und geben mit Eisenchlorid die charakteristische Reaktion der $CO\cdot CH_2\cdot CO$-Gruppe. Sie sind nach ihrer Entstehungsweise und nach ihren Reaktionen als Terephtalyldiessigester:

$$\begin{array}{l} CO.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CO.CH_2.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

anzusprechen.

Die Elementaranalyse unterstützt diese Annahme.

0,2433 g Substanz gaben 0,5596 g CO_2 und 0,1332 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,74	62,74 %
H = 5,88	6,12 „ .

p-Phenylendi-1-phenylendipyrazolon,

$$\begin{array}{l} N\!-\!\!-\!\!-\!N.C_6H_5 \\ \| \quad \cdot \\ C.CH_2.CO \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ C.CH_2.CO \\ \| \quad \cdot \\ N\!-\!\!-\!\!-\!N.C_6H_5 \end{array}$$

2 g Terephtalyldiessigester wurden in 20 g Eisessig gelöst und dazu 1,45 g Phenylhydrazin gegeben. Erst nach dem Anwärmen auf dem Wasserbade erstarrte die Lösung zu einer weißen Masse, welche nach längerem Erwärmen und Wiedererkalten abgesaugt, dreimal mit Eisessig, 30 mal mit Wasser, fünfmal mit Alkohol und dreimal mit Äther ausgewaschen wurde. Die so erhaltene, fast ganz weiße, amorphe Substanz wurde nach dem Trocknen in so viel chemisch reinem Pyridin unter schwachem Erwärmen gelöst, daß sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nichts wieder ausschied. Dann wurde in dünnem Strahl Äther hinzugefügt, bis eine

reichliche Kristallausscheidung einsetzte. Von nun an fielen beim ruhigen Stehen schöne große, abgestumpfte Prismen aus, welche das Additionsprodukt zwischen dem basischen Pyridin und dem schwach sauren Dipyrazolon darstellen. Sie bilden eine wenig beständige Verbindung, welche sich schon an der Luft, noch mehr im Exsikkator und vollständig beim Erwärmen zersetzt und deshalb nach Pyridin riecht. Beim Erhitzen im Kapillarrohr verfärbt sie sich bei 260° und schmilzt be 284°—285°.

Wegen der großen Zersetzlichkeit konnte die Verbrennung nur annähernd stimmen.

0,1335 g Substanz gaben 0,3592 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Berechnet für das Dipyridinsalz vom Dipyrazolon:	Gefunden:
C = 73,91	73,39 %
H = 5,07	5,7 „.

Die Kristalle aus der Pyridinlösung, welche bereits beim Waschen mit Alkohol und Äther ihren Glanz verloren, wurden zur totalen Beseitigung des Pyridins zwei Stunden lang im Toluolbad getrocknet, bis sich das Gewicht nicht mehr verringerte. Auf diese Weise wurde das freie p-Phenylendi-1-phenyldipyrazolon erhalten.

Bei der Verbrennung gaben 0,2159 g Substanz 0,0939 g H_2O und 0,5781 g CO_2.

0,2277 g Substanz gaben 28,2 ccm N bei 24° und 762,2 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,10	73,04 %
H = 4,57	4,86 „
N = 14,21	13,97 „.

Wenn man die Substanz im Natron löst, dann mit Salpetersäure bis zur beginnenden Trübung neutralisiert und filtriert, so gibt das Filtrat mit Kupfersalz einen grünen, mit Uranverbindungen einen braunroten und mit Kobaltlösungen einen violetten Niederschlag.

Sie ist unlöslich in Eisessig, Äther und Essigester; von Alkohol wird sie schwer, von Anilin, Nitrobenzol und Xylol besonders in der Wärme leicht aufgenommen. Doch kann sie aus keinem diese Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 284°; die Ausbeute ist gut.

Ketonspaltung von Terephtalyldiacetessigester.

Erster Versuch.

6 g des Esters wurden mit 35 prozent. Schwefelsäure 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, bis keine CO_2-Entwickelung mehr wahrnehmbar war. Die entstandenen Verseifungsprodukte waren zum größten Teil in der heißen Schwefelsäure gelöst und schieden sich beim Erkalten teils flockig, teils kristallinisch aus; sie wurden abfiltriert und in einer großen Reibschale mit 2prozent. Natronlauge behandelt. Dabei müssen alle Körper, die eine Carboxyl- oder eine saure Methylengruppe besitzen, in Lösung gehen. Auf diese Weise lassen sich die Reaktionsprodukte in zwei Gruppen trennen.

Der in Natronlauge unlösliche Teil, welcher nach dem Kochen mit Tierkohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Prismen vom Schmelzp. 114° gab, erwies sich als identisch mit dem von Ingle[1]) beschriebenen Diacetylbenzol:

$$\begin{matrix} CO.CH_3 & 1. \\ \dot{C}_6H_4 & \\ \dot{C}O.CH_3 & 4. \end{matrix}$$

Die Ausbeute daran war sehr gering.

Der in Natronlauge lösliche Teil wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und bis auf einen geringen Rest Terephtalsäure beim Zusatz von viel Äther wieder gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine Masse, welche sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Chloroform und gar nicht in Ligroïn löste, beim Umkristallisieren aus Wasser aber weiße Blätter lieferte, die bei 255° unter Zersetzung schmolzen. Es ist deshalb anzunehmen, daß sie aus p-Acetylbenzoësäure:

$$\begin{matrix} CO.CH_3 & 1. \\ \dot{C}_6H_4 & , \\ \dot{C}O.OH & 4. \end{matrix}$$

besteht. Diese Vermutung wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,85	65,58 %
H = 4,88	5,11 „ .

R. Meyer[2]) und Ingle[3]) haben auf verschiedenem Wege diese Säure gleichfalls dargestellt. Meyer gibt den Schmelzp. 200° an. In Übereinstimmung mit Ingle wurde indes festgestellt, daß er für die reine Säure bei 205° liegt. Beim Schmelzen zersetzt sie sich unter Braunfärbung; ferner wurde sie aus Wasser nicht in Nadeln, sondern in

---

[1]) Ber. 27, 2527.
[2]) Ann. Chem. 219, 259.
[3]) Ber. 27, 2527.

schönen, glänzenden Blättchen erhalten. Die Ausbeute war verhältnismäßig gut.

Bei der Verseifung mit 25prozent. Schwefelsäure wurde demnach überwiegend p-Acetylbenzoësäure erhalten, während Diketone überhaupt nicht nachgewiesen werden konnten.

Zweiter Versuch.

10 g des Esters wurden bis zum Verschwinden der CO_2-Entwicklung ca. 7 Stunden lang mit 75 ccm 20 prozent. Schwefelsäure gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde wieder mit zweiprozentiger Natronlauge zerlegt.

Das darin unlösliche, unreine Diacetylbenzol wurde in ätherischer Lösung sorgfältig mit Natronlauge und Wasser gewaschen und nach dem Reinigen mit Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Es wurde auf die Weise 1 g reines Diacetylbenzol erhalten.

Der in Natronlauge lösliche Teil wurde mit Essigsäure beinahe neutral gemacht und dann so lange mit Kohlensäure behandelt, bis sich der entstandene Niederschlag nicht mehr vermehrte. Dieses Verfahren wurde eingeschlagen, um die Körper mit der sauren Methylengruppe von den carboxylhaltigen zu trennen. Denn die Kohlensäure vermag wohl die Salze der sauren Methylengruppe, nicht aber auch die der wirklichen Säuren zu zersetzen.

Der CO_2-Niederschlag war sehr gering. Er gab beim Umkristallisieren aus Alkohol schwach gelbe, perlmutterglänzende Blättchen von dem sehr unsicheren Schmelzp. 140°—160°. Aus der 100 fachen Menge siedenden Ligroïns kristallisierte er in schönen, länglichen Blättern, die bei 118° sinterten und bei 154°—155° schmolzen. Da ihre Menge zum weiteren Umkristallisieren nicht ausreichte, wurden sie trotz des unscharfen Schmelzpunktes der Elementaranalyse unterworfen.

0,1429 g Substanz gaben 0,3652 g CO_2 und 0,0757 g H_2O.

Berechnet für $CO.CH_2.CO.CH_3$ / C_6H_4 / $CO.CH_2.CO.CH_3$:	Gefunden:	Berechnet für $CO.CH_3$ / C_6H_4 / $CO.CH_2.CO.CH_3$:
C = 68,29	69,73	70,59 %
H = 5,69	5,93	5,88 „.

Wie die Zahlen zeigen, liegen die gefundenen Werte mitten zwischen den berechneten Möglichkeiten. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die untersuchten Kristalle aus einem Gemisch von Terephtalyldiaceton und Acetylbenzoylcceton bestehen.

Aus dem Filtrat vom CO_2-Niederschlag konnte mit Mineralsäure etwas Acetylbenzoësäure gefällt werden.

Bei der Spaltung des Terephtalyldiacetylessigesters mit 20 prozent. Schwefelsäure entsteht demnach hauptsächlich Diacetylbenzol, daneben

Acetylbenzoësäure, aber auch schon geringe Mengen der beiden Diketone.

Dritter Versuch.

6,3 g des Esters wurden diesmal 30—40 Stunden lang am Rückflußkühler mit 60 ccm reinen Wassers gekocht, bis nur noch Spuren von Kohlensäure entwichen. Nachdem das Reaktionsprodukt mittels zweiprozent. Natronlauge vom Diacetylbenzol befreit war, konnten aus der alkalischen Lösung die Diketone wieder mit CO_2 abgeschieden werden.

Sie bildeten einen gelblichen Niederschlag, welcher nach häufigem Umkristallisieren aus viel Methylalkohol Blättchen von ausgeprägtem Silberglanz lieferte. Sie schmolzen bei 184° und gaben mit Eisenchlorid die für die Methylengruppe bezeichnende Rotfärbung. Beim fortgesetzten Umkristallisieren nahmen sie einen grünlichen Schimmer an. Sie sind als Terephtalyldiaceton aufzufassen.

$CO.CH_2.CO.CH_3$ 1.
C_6H_4 .
$CO.CH_2.CO.CH_3$ 4.

Bei der Verbrennung gaben 0,1295 g Substanz 0,3237 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,29	68,18 %
H = 5,69	6,11 „ .

Die sämtlichen Mutterlaugen von diesem doppelten Diaceton wurden eingedampft, mit Wasser gekocht und der Rückstand bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Methylalkohol umkristallisiert. Es wurde auf diese Weise ein Körper erhalten, welcher scharf bei 118,5° schmolz und durch die Analyse als das nächst niedrigere Spaltungsprodukt, als p-Acetylbenzoylaceton:

$CO.CH_3$ 1.
C_6H_4 .
$CO.CH_2.CO.CH_3$ 4.

charakterisiert wurde.

0,0983 g Substanz gaben 0,2536 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,59	70,36 %
H = 5,88	6,06 „ .

Aus diesem Resultat ist zu ersehen, daß bei der milden Verseifung mit bloßem Wasser beträchtliche Mengen der beiden Diketone entstehen.

Terepthalyldiaceton,

$$\begin{array}{l} CO.CH_2.CO.CH_3 \quad 1. \\ C_6H_4 \quad , \\ CO.CH_2.CO.CH_3 \quad 4. \end{array}$$

wurde außer durch Spaltung von Terephtalyldiacetessigester noch synthetisch erhalten. Nach Claisen[1]) lassen sich viele Ester mit Aceton zu 1,3-Diketonen kondensieren, wenn als Kondensationsmittel Natriumamid angewandt wird. In der Erwartung, daß diese Methode auch für Ester 2 basischer Säuren verwendbar sein würde, wurde in folgender Weise gearbeitet:

11,1 g Terephtalsäureäthylester, hergestellt nach der Vorschrift von Schwanert[2]), wurden mit 5,8 g Aceton in 80 ccm absolutem Äther gelöst und allmählich mit 7,8 g fein gepulvertem Natriumamid versetzt. Diese Menge Natriumamid, die 4 Molekülen entspricht, ist nötig, weil auch der freiwerdende Alkohol, der die Reaktion hemmen würde, gebunden werden muß. Dabei wird Ammoniak frei, welches in kleinen Blasen entweicht. Der Versuch wird in einem Kolben mit aufgesetztem Natronkalkrohr unter ständiger Kühlung mit einer Kältemischung vorgenommen. Es schied sich ein gelber Körper aus, welcher in Eiswasser gelöst, mit Kohlensäure gefällt und aus der 200 fachen Menge Alkohol umkristallisiert wurde. Die Kristalle wogen 2,5 g und zeigten den Schmelzpunkt des Diacetons 184°.

Sie waren aber schwach grün-gelb gefärbt; auch Claisen hat beobachtet, daß das mittels Natriumamids hergestellte Benzoylaceton weit stärker gefärbt ist, als das auf andere Weise gewonnene. Das Diaceton ist in Äther und kaltem Alkohol fast unlöslich, von warmem Alkohol wird es im Verhältnis 1:160 aufgenommen.

p-Phenylendi-5-methyldipyrazol,

$$\begin{array}{l} NH\text{———}N \\ \cdot \qquad\qquad \| \\ C{=}CH{-}C.CH_3 \\ \cdot \\ C_6H_4 \\ \cdot \\ C{=}CH{-}C.CH_3 \\ \cdot \qquad\qquad \| \\ NH\text{———}N \end{array}$$

[1]) Ber. 38, 693. [2]) Ann. Chem. 132, 269.

2,5 g Terephtalyldiaceton wurden in 400 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und mit 1,5 g Hydrazinhydrat, etwas mehr als der berechneten Menge, versetzt. Nachdem die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde sie in eine große Schale gegossen. Beim Abkühlen und Verdunsten des Alkohols fielen harte, zu Sternen vereinigte Nadeln aus, welche sich aus der 70fachen Menge absoluten Alkohols leicht umkristallisieren ließen. Sie wurden in wenig Eisessig gelöst und daraus in gelben Blättchen erhalten, welche beim Waschen mit Alkohol farblos wurden. Beim Umkristallisieren aus der 100fachen Menge wässerigen Alkohols gaben sie gelbliche, verfilzte Nadeln, die bei 327° zusammensinterten und bei 332° unter Bräunung schmolzen Die Ausbeute war fast quantitativ.

Bei der Verbrennung gaben 0,1254 Substanz 0,3019 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

0,1214 g Substanz gaben 22,6 ccm N bei 17° und 766,7 mm Druck.

Berechnet für Dipyrazol + H_2O:	Gefunden:
C = 65,62	65,67 %
H = 6,25	6,6 „
N = 21,87	21,75 „.

Um zu entscheiden, ob im Molekül der Atomkomplex H_2O als Kristallwasser oder anderweitig chemisch gebunden vorliegt, wurde folgender Versuch gemacht.

1,5 g der im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz wurden in absolutem Alkohol gelöst und dann tropfenweise so lange mit Wasser versetzt, bis sich die kleinen Nadeln auszuscheiden begannen. Nachdem sich ihre Menge beim Stehen nicht mehr vermehrte, wurden sie abgesaugt und 48 Stunden lang bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet. Danach wurden sie 3 Stunden lang der Wärme des Toluolbades ausgesetzt, bis sich ihr Gewicht nicht mehr veränderte. Es war ein Gewichtsverlust zu konstatieren, der für 0,3552 g lufttrockener Substanz 0,0257 g betrug.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,03	7,23 %.

Die Gewichtsdifferenz kann unter diesen Umständen nur durch verdampftes Kristallwasser hervorgerufen worden sein. Demnach ist sichergestellt, daß in dem untersuchten Körper p-Phenylen-di-5-dimethylpyrazol vorliegt, und daß dieses mit 1 Mol. H_2O kristallisiert.

Es ist leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und fast gar nicht in Wasser löslich.

Acetylbenzoësäureäthylester,

$$C_6H_4 \begin{cases} CO.CH_3 & 1. \\ CO.OC_2H_5 & 4. \end{cases}$$

Als Ausgangsprodukt diente p-Amidoacetophenon, dessen Amidogruppe nach Sandmeyer in folgender Weise durch Cyan ersetzt wurde. 50 g Kupfersulfat wurden in 200 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und unter Rühren allmählich mit einer Lösung von 55 g Cyankalium in 100 g Wasser versetzt.

Daneben waren 25 g p-Amidoacetophenon in 50 g konz. Salzsäure und 150 g Wasser gelöst und unter Rühren abgekühlt worden. Dabei hatte sich fein kristallinisches Salz ausgeschieden, das aber beim Zusatz von 16 g Natriumnitrit in 80 g Wasser wieder in Lösung ging.

Diese Lösung von Acetyldiazobenzolchlorid wurde langsam und unter Rühren in die kalte Kupfercyanürlösung gegeben. Dabei schied sich eine braune, klebrige Masse aus, die beim Stehen im Vakuum-Exsikkator fest wurde. Sie wurde getrocknet, pulverisiert und im Soxhlethschen Apparat sorgfältig mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ beim Abdunsten einen braunen Kristallbrei, welcher nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 33 prozent. Alkohol 12 g Acetylbenzoësäurenitril in schwach gelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 60° lieferte. Es ist bereits von F. Ahrens[1]) beschrieben worden. Da das Nitril in dem wässerigen Alkohol nicht unlöslich ist, so lohnt es sich, das Filtrat mit Äther zu extrahieren. Auf diese Weise wurden noch weitere 2 g Nitril gewonnen.

Das Nitril wurde nach einer Methode, die zuerst von Beckurts und Otto erwähnt worden ist, direkt in den dazu gehörigen Säureester übergeführt.

3 g des Cyanids wurden in 35 ccm käuflichen absoluten Alkohols gelöst und auf dem Wasserbade mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, was etwa 3 Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Ammonium-

[1]) Ber. 20, 2955.

chlorid abfiltriert und die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich eine gelbe Masse aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 57° gab. Sie sind in kaltem Wasser so wenig löslich, daß es sich nicht lohnt, die Mutterlauge mit Äther zu extrahieren. Nimmt man zum Umkristallisieren wässerigen Alkohol, so sind die Kristalle gelb und weniger rein, eine Erscheinung, die auch Meyer beim Methylester derselben Säure beobachtet hat.

Der Schmelzpunkt des Esters liegt sehr nahe bei demjenigen des Ausgangsproduktes (Cyanacetophenon schmilzt bei 60°). Da außerdem die Kristallform dieselbe ist, so wurde zur Sicherheit die Verschiedenheit beider Produkte noch durch eine Stickstoffprobe bestätigt.

Es gaben nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 0,2001 g Substanz 0,5052 g CO_2 und 0,1117 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,75	68,85 %
H = 6,25	6,25 „ .

Der Ester ist schwer löslich in warmem, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in Äther, Alkohol und den meisten anderen der gebräuchlichen Solventien. Die wässerigen Lösungen riechen angenehm aromatisch. Mit Wasserdämpfen ist er unschwer und vollständig destillierbar. 3 g Nitril lieferten 1 g analysenreine Substanz.

Ein Versuch, 3 g von dem so erhaltenen Ester nach der Claisenschen Methode mit Natriumamid in Acetylbenzoylaceton überzuführen, führte zu keinem befriedigenden Resultat. Die Ausbeute war so gering, daß sie zur Reinigung und Identifizierung nicht ausreichte.

Gewinnung von p-Diacetylbenzol.

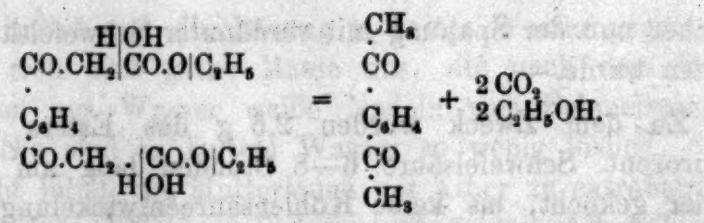
Als Ausgangsprodukt diente Terephtalsäure, welche nach der eingangs beschriebenen Methode über das Dichlorid in Terephtalyldiacetessigester verwandelt wurde. Der Ester wurde gereinigt und in oben erwähnter Weise mit alkoholischem Ammoniak verseift. Dabei entstand Terephtalyldiessigester,

welcher nun der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure unterworfen wurde.

Zu dem Zweck wurden 2,5 g des Esters mit 25 g 10 prozent. Schwefelsäure 6—8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr zu bemerken war. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit 3 prozent. Natronlauge verrieben, um die anhaftende Schwefelsäure, etwa entstandene Säuren und unverändertes Ausgangsprodukt zu lösen. Bei dieser Behandlung blieb das entstandene Diacetylbenzol in fast reinem Zustande zurück; es wurde abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Es bildete eine weiße, fein kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 114°. Das alkalische Filtrat blieb beim Ansäuern klar, ein Zeichen, daß sich keine Nebenprodukte gebildet hatten. Dementsprechend betrug die Ausbeute 1,25 g, d. s. 95% der Theorie.

Es läßt sich leicht aus der 10 fachen Menge Alkohol umkristallisieren, worin es in der Wärme leicht, in der Kälte fast gar nicht löslich ist. In schönen, harten Prismen erhält man es aus der 30 fachen Menge Äther beim Abkühlen und langsamen Verdunsten. Bei Wasserbadhitze läßt es sich langsam sublimieren und wird dabei in zarten, flimmernden Kristallen erhalten.

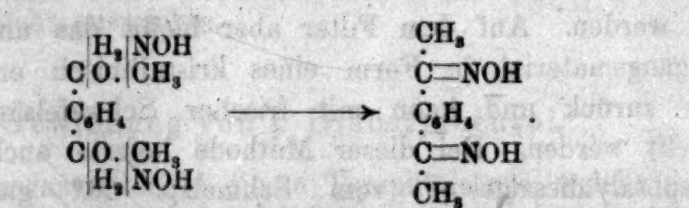
Direkt kristallisiert kann man es gewinnen, wenn man die bei der Verseifung entstandene, etwas trübe schwefelsaure Lösung noch heiß durch einen geheizten Trichter filtriert. Dann scheidet das Filtrat sehr schnell schneeweiße Blättchen aus, die nach dem Abfiltrieren sehr sorgtältig von der Schwefelsäure befreit werden müssen, weil sie sonst beim Trocknen rosa werden. Auf dem Filter aber bleibt das unveränderte Ausgangsmaterial in Form eines kristallinisch erstarrenden Öles zurück und kann mit frischer Schwefelsäure weiter verseift werden. Bei dieser Methode lieferte auch unreiner Terephtalyldiessigester vom Schmelzp. 69° ganz reines Produkt. Es wurden so ohne besondere Schwierigkeit 54 g Diacetylbenzol gewonnen. Die Verseifung verläuft nach der Gleichung:



Das Diacetylbenzol löst sich in dem gleichen Gewichtsteil wasserfreier Blausäure, gibt damit aber beim längeren Stehen ebenso wenig wie beim 6 stündigen Erhitzen im Bombenrohr auf 100° das zu erwartende Cyanhydrin.

Es bleibt in der Blausäure auch nach dem Verdünnen mit Wasser gelöst, läßt sich daraus aber durch Zusatz von Natronlauge in kleinen Kristallen fällen.

Zur Darstellung des Dioxims wurden 3 g Diacetylbenzol in 60 ccm Alkohol gelöst und, ungeachtet einer etwaigen Ausscheidung in der Kälte, mit Lösungen von 20 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 8 g salzsaurem Hydroxylamin in 16 ccm Wasser versetzt. Von NH_2OH wurde also das 3 fache, von KOH sogar das 9 fache der berechneten Menge angewandt. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Dabei entstand eine klare, etwas gelbliche Lösung, die noch warm in 200 ccm kaltes Wasser gegossen wurde. Bei dieser Operation schied sich nichts aus, ein Zeichen, daß kein unverändertes Diacetylbenzol mehr vorhanden und alles Oxim als Kaliumsalz in Lösung gegangen war. Es wurde aus der wässerigen Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus 20 ccm Alkohol umkristallisiert; das Oxim wurde dadurch in kleinen weißen Nadeln erhalten, die zwischen 240° und 245° unter Zersetzung schmolzen.



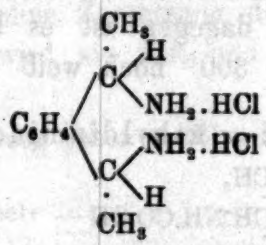
Ingle[1]), der den Körper gleichfalls dargestellt hat, gibt den Schmelzp. 240° an. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

[1]) Ber. 27, 2527.

In Äther und Wasser ist es nicht löslich, aus der 50 fachen Menge Alkohol läßt es sich dagegen leicht umkristallisieren. Von Eisessig und anderen konzentrierten Säuren wird es leicht aufgenommen, ebenso von Kali- und Natronlauge.

Von den verschiedenen möglichen stereochemischen Formen scheint bei der angegebenen Darstellungsweise nur eine einzige entstanden zu sein. Denn die Kristalle aus der verdünnten Lösung sowohl wie aus der eingeengten Mutterlauge zeigten denselben Schmelzpunkt. Wenn aber Syn- und Antiform vorhanden wären, so würden sie sich wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt haben und dann verschiedene Schmelzpunkte zeigen.

p-Phenylendi-α-äthyldiamindichlorid,



Die Reduktion des p-Diacetylbenzoldioxims gelingt nur schwer in alkalischer Lösung. Selbst wenn man seine äthylalkoholische Lösung mit einem 6 fachen Überschuß von blankem Natrium kocht, bilden sich nur Spuren einer basischen Substanz. Dagegen liefert die Reduktion in saurer Lösung mit Natriumamalgam gute Resultate.

Bei einem Versuch wurden 4 g Oxim in 200 ccm absolutem Alkohol und 20 g Eisessig unter Erwärmen gelöst und zu der erkalteten Lösung allmählich und unter lebhaftem Schütteln 300 g 2,5 prozent. Natriumamalgam gegeben. Eine etwaige, beim Abkühlen der alkoholischen Lösung entstandene Trübung oder Ausfällung verschwindet bei der weiteren Behandlung wieder. Nachdem man einige Zeit stehen gelassen hat, kann man vom ausgeschiedenen Natriumacetat abfiltrieren. Das Filtrat enthält dann fast die gesamte Base in Form ihres Acetates. Es wird zur Entfernung des Alkohols mit Salzsäure eingedampft, verdünnt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Aus der trockenen ätherischen Lösung wird dann die Base mit gasförmiger Salzsäure als p-Phenylendi-α-äthyl-

diamindichlorhydrat gefällt. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Nachdem es mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure und Kali gestanden und ein konstantes Gewicht erlangt hatte, verbrauchten bei der Titration mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator

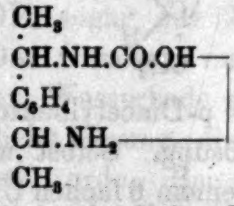
0,3924 g Substanz 31,85 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 29,91	29,09 %.

Die Silberlösung wurde mit Kochsalz eingestellt. 1 ccm davon entsprach 0,003584 g Chlor. Der Fehler von mehr als 0,8 % erklärt sich aus der Hygroskopizität und einer merklichen Zersetzlichkeit des Dichlorids, welches im Vakuumexsikkator und im Toluolbad langsame Gewichtsabnahme zeigte.

Auf dem Platinblech erhitzt, verdampft es unter Abscheidung von Kohle; dagegen ist es beim Erwärmen im Kapillarrohr selbst bei 300° noch weiß und ungeschmolzen.

p-Phenylendi-α-äthyldiamincarbamat,



Leitet man in die ätherische Lösung der Base statt Salzsäure Kohlendioxyd, so fällt weißes Carbamat aus. Es ist in Wasser löslich und wird durch Säuren leicht unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Bei der Titration verbrauchten 0,2051 g Substanz 18,7 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1137 g Substanz 12,5 ccm N bei 21° und 772,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
CO_2 = 21,15	20,06 %.
N = 13,46	12,72 „

Das Carbamat ist schwierig analysenrein zu erhalten, weil es sich schon nach kurzem Stehen an der Luft in eine zähe, klebrige Masse verwandelt. Beim Erwärmen im Kapillarrohr zersetzt es sich bei etwa 85° unter lebhaftem Aufschäumen, schmilzt dann klar und wird beim Erkalten nicht wieder fest.

i-p-Phenylendi-α-äthydiamin,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.NH_2 \\ C_6H_4 \\ CH.NH_2 \\ CH_3 \end{array}$$

Die Base kann mit Kalilauge aus ihren Salzen frei gemacht werden. Sie bildet nach dem Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Äthers eine in Wasser wenig lösliche, gelbliche Flüssigkeit von öliger Konsistenz und basischem Geruch und neigt beim Stehen über Kali zur Verharzung. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr schwer flüchtig. Unter einem Druck von 12 mm siedet sie bei etwa 140° und kann bei dieser Temperatur ohne Zersetzung destilliert werden. Beim starken Abkühlen wird sie fest und bildet durchscheinende Kristalle.

Bei der Verbrennung gaben 0,1341 g Substanz 0,3588 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,17	72,97 %
H = 9,77	9,77 „.

Der Brechungsindex der durch Destillieren gereinigten Base ist:

$$n_D^{21,5} = 1{,}54126 \ (28° \ 50 \text{ Min.}).$$

Trennung der Antipoden.

Das p-Phenylendi-α-äthyldiamin hat stereochemisches Interesse, weil zwei seiner Kohlenstoffatome gleichwertig asymmetrisch sind. Um eine der Antipoden zu isolieren, wurde die inaktive Substanz mit d-Weinsäure zum sauren Salz kombiniert. Zur Darstellung dieses Bitartrats wurden 18 g Carbamat mit 26 g rechts-Weinsäure, gelöst in 100 g Wasser, zusammengebracht. Es entstand eine klare Lösung, die, um sie von einigen Harzpartikeln zu befreien, in eine Schale hineinfiltriert wurde. Nach mehrstündigem Stehen dieser Lösung im Vakuumexsikkator hatten sich ca. 10 g Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Sie waren nach dem Trocknen spröde und schmolzen bei 186° unter lebhafter Zersetzung.

Um sie auf optische Aktivität zu prüfen, wurden 1,5 g von ihnen mit Kalilauge zersetzt. Die abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers in alkoholischer Lösung polarisiert. Es zeigte sich im doppelten Dezimeterrohr eine deutliche Drehung der Polarisationsebene um 0,35° nach links.

Die Menge der Base wurde durch Titration ihrer alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure bestimmt. Wenn dabei Sorge getragen wird, daß im Verhältnis zur gebrauchten Normallösung nur sehr wenig Alkohol vorhanden ist, dann gibt Methylorange einen sehr scharfen Farbenumschlag.

7,8 ccm der alkoholischen Lösung verbrauchten 33,7 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure. Demnach beträgt die Konzentration 3,543 g. Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$$

für die aus der ersten Kristallfraktion frei gemachte Base die spezifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{22} = -4^\circ\ 55{,}8\ \text{Min.}$$

In der Voraussetzung, daß die erste Ausscheidung noch stark verunreinigt sein müsse, wurde sie wiederholt aus der 5—6fachen Menge Wasser umkristallisiert. Dabei wurde Sorge getragen, daß die Kristallisation immer in einem möglichst kalten Raume erfolgte. Die Lösung befand sich in einer flachen Schale im Vakuumexsikkator und wurde jedesmal so weit eingedunstet, daß ein dünner Brei entstand. Die Kristalle bildeten lange, zu großen büscheligen Halbkugeln vereinigte Stäbchen. Der Schmelzpunkt der einzelnen Fraktionen stieg von 186° auf 187°, 188,5°, 193° und blieb dann 3 mal zwischen 193° und 194° konstant. Aus dem so gereinigten Tartrat wurde die Base wie vorher abgeschieden und in alkoholischer Lösung polarisiert. Die Konzentration wurde bestimmt, indem der Lösung 5 ccm mit der Pipette entnommen und mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure titriert wurden. Sie verbrauchten davon 15,1 ccm. Danach ergibt sich die spezifische Drehung, wenn die Länge des Meßrohres 2 dcm, die Ablenkung 15 Min., und die Konzentration 2,4764 betrug:

$$[\alpha]_D^{22} = -5^\circ\ 2{,}9'.$$

Das Rotationsvermögen hatte sich also trotz des häufigen Umkristallisierens nur wenig geändert.

Aus der Mutterlauge wurde die Rechtsform isoliert. Die Bitartratlösung wurde im Vakuumexsikkator langsam eingeengt, bis sich aus der gelblichen Flüssigkeit selbst nach tagelangem Stehen keine Spur von Kristallen mehr abschied. Dann wurde abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Dabei hinterblieb das Bitartrat der Rechtsform als sirupöse Masse, die beim Eindampfen auf dem Wasserbade glasig erstarrte. Die daraus frei gemachte Base wurde wie die Linksform in alkoholischer Lösung polarisiert und ihre Konzentration gleichfalls durch Titration ermittelt.

5 ccm verbrauchten 29,4 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure. Demnach war die Konzentration 4,8216. Die Drehung betrug

im einfachen Dezimeterrohr 52,5 Min.

im doppelten Dezimeterrohr 1° 45 Min. oder 105 Min.

Daraus berechnet sich die spezifische Drehung des d-p-Phenylen-di-α-äthyldiamins zu

$$[\alpha]_D^{22} = + 18^\circ\ 8{,}8'.$$

Die hier niedergelegten Ergebnisse sollen auf den Isophtalylacetessigester ausgedehnt werden. Eine Untersuchung der Nitrierungsprodukte des p-Diacetylbenzols ist im Gange.

L. B.

Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung;

von

L. Vanino und **F. Hartl.**

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte der eine[1]) von uns im Verein mit O. Hauser ein Verfahren, um Wismutnitrat glatt wasserlöslich zu machen. Es geschieht dies, indem man kristallisiertes Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$, mit Mannit im einfachen Verhältnis der Molekulargewichte, also 484 g Wismutnitrat und 182 g Mannit, so lange zusammenreibt, bis die ganze Masse klebrig und leicht knetbar wird. Übergießt man dann mit Wasser, so geht Wismutnitrat-Mannit leicht und vollständig klar in Lösung, und auch große Wassermengen vermögen das Wismutnitrat nicht zu hydrolysieren und basisches Salz abzuscheiden. Erst nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein geringer Bodensatz von basischem Wismutsalz frei von Mannit ab. Aus diesen Lösungen konnten Vanino und Hauser durch Zusatz von Alkohol Verbindungen des Wismuts mit Mannit — sowohl salpetersäurehaltige wie auch salpetersäurefreie — von der Formel $BiONO_3 . C_6H_{14}O_6$, $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4 . 3H_2O$ und $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4$ abscheiden. Diese Untersuchung wurde nun weiter ausgedehnt einerseits auf die Einwirkung von Dulcit und Sorbit, andererseits wurden auch andere Fällungsmittel, wie Aceton, Äther usw. versucht. Ferner wurde schon damals darauf hingewiesen, daß diese Lösung ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Wismutsalzen bildet, da sie einerseits keinen Zusatz von freier Mineralsäure erfordert, die ihrerseits das

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 210 (1901).

Ausfallen der gebildeten Wismutsalze verhindern würde, und andererseits der Mannit keinerlei reduzierende Wirkung auf die Salze ausübt, wie dies andere Lösungsmittel, z. B. Glycerin tun. Die Bildung von Wismutsalzen aus dieser Lösung erfolgt sowohl durch Zusatz von freien Säuren, wie auch durch Zusatz von Salzen. Einige Beobachtungen, die bei dieser Untersuchung gemacht wurden, sollen wegen ihrer allgemeinen Bedeutung gleich hier Erwähnung finden. So gibt Kalium- oder Natriumnitrit sowohl in ganz verdünnter, wie auch in konzentrierter Lösung sofort einen starken gelblich weißen bis gelben Niederschlag von basischem Wismutnitrit, während salpetersaure Salze in keiner Konzentration reagieren. Ferrocyankalium liefert in verdünnter, wie in konzentrierter Lösung einen starken grüngelben Niederschlag, Ferricyankalium setzt sich nur in konzentrierter Lösung um. Eine wäßrige Lösung von Natriumsilikat bewirkt sofort eine dicke weiße Fällung, Kieselfluorwasserstoffsäure und ihre Salze jedoch scheiden kein Wismutsalz aus. Inwieweit diese Reaktionen zum qualitativen Nachweis bezw. zur quantitativen Trennung verwertbar sind, wird später untersucht werden. Die Halogene reagieren sämtliche: Fluornatrium und Chlorkalium erzeugen einen weißen, Bromkalium einen gelben, Jodkalium einen tiefbraunen Niederschlag, der von siedendem Wasser in ein rotes Oxyjodid zersetzt wird. Cyankalium fällt dicke, schmutziggelbe Flocken. Ferner reagieren Natrium-sulfit, -thiosulfat, -karbonat, -acetat, -pikrat, Kaliumrhodanid, Ammoniummolybdat usw. Von den Wismutsalzen organischer Säuren sei besonders das normale salicylsaure Wismut hervorgehoben, das auf eine andere Weise bisher noch nicht dargestellt werden konnte. Es wurden bis jetzt mittels der Wismutmannitlösung folgende, zum Teil neue Salze in bequemer Weise und guter Ausbeute erhalten und analysiert:

Salicylsaures Wismut	Unterphosphorigs. Wismut
Kampfersaures „	Phosphorigsaures „
Phtalsaures „	Phosphorsaures „
Benzoësaures „	Borsaures „
Citronensaures „	Ferrocyanwasserstoffsaures „
Weinsaures „	Arsenigsaures „
Oxalsaures „	Arsensaures „
Salpetrigsaures „	

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Wismutnitrat auf Mannit, Sorbit, Dulcit.

48,4 g kristallisiertes Wismutnitrat werden in der Reibschale verrieben mit 18,2 g Mannit; sobald die Masse anfängt, kompakt zu werden, wird sie fest durchgeknetet, bis sie klebrig und zäh wird. Man läßt dann noch einige Zeit stehen, wobei sie sehr rasch Wasser anzieht und zusehends dünner wird. Sobald man mit dem Pistill leicht durchrühren kann, überschichtet man mit 100—300 ccm Wasser. Bei längerem Stehen ohne Wasser zersetzt sich die Masse hie und da plötzlich unter starker Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Bei leichtem Umrühren mit dem Pistill erkennt man zunächst deutlich eine Scheidung der Masse in zwei Teile, die sich aber gleichmäßig leicht und klar in Wasser lösen. Die Lösung wird dann noch von allenfalls ungelösten Partikelchen abfiltriert und kann nun beliebig verdünnt werden. Man kann aber auch schon mit nur 15—20 ccm Wasser die ganzen 48,4 g Wismutnitrat in Lösung bringen. Solch konzentrierte Lösungen werden jedoch schon bei ganz gelindem Erwärmen hier und da unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffdioxyd zersetzt. Die dabei auftretende Wärmemenge ist so groß, daß der Mannit vollständig verkohlt wird. Die verdünnteren Lösungen jedoch halten sich bei gutem Verschluß vollkommen unverändert, bei Luftzutritt scheidet sich allmählich ein Niederschlag ab. Aus diesen Lösungen konnten Vanino und Hauser seinerzeit durch Zusatz von Alkohol die schon erwähnten Verbindungen $BiONO_3 . C_6H_{14}O_6$, $Bi_2O_3 . (C_6H_{14}O_6)_4 . 3H_2O$ und $Bi_2O_3 . (C_6H_{14}O_6)_4$ abscheiden, je nachdem sie frisch bereitete Lösungen verwendeten, oder solche, die schon mehrere Wochen gestanden waren. Wie wir nun gefunden haben, kann man auch durch Aceton verschiedene Verbindungen des Wismuts mit Mannit ausfällen, während Äther nicht einzuwirken scheint. Die Niederschläge sind alle sehr leicht in Wasser löslich, weshalb man auch zu ihrer Abscheidung sehr viel Aceton anwenden muß. Versetzt man eine Wismutnitrat-Mannitlösung mit Aceton, so scheidet sich zuerst ein klebrig zäher Niederschlag ab; durch wiederholtes Auflösen

in Wasser und Wiederausfällen mit Aceton erhält man jedoch schließlich einen harten kristallinischen Körper, der nach dem Trocknen auf Ton die Zusammensetzung hat: $C_6H_{14}O_6 . 2Bi(NO_3)_3$.

Berechnet auf $C_6H_{14}O_6 . 2Bi(NO_3)_3$:		Gefunden:
C	7,42	7,66 %
H	1,44	1,58 „.

Die Einwirkung von Sorbit auf Wismutnitrat verläuft ganz analog. Die Mischung wird auch hier zuerst klebrig und zäh und löst sich dann in Wasser glatt und ohne Rückstand auf. Durch Zusatz von Säuren oder Salzen erfolgt ebenso rasch und sicher Umsetzung des Wismutnitrats. An Beständigkeit scheint sie die Mannitlösung noch zu übertreffen, wenigstens schied sich bei vierwöchentlichem Stehen nicht der geringste Bodensatz ab. Aceton fällt aus der frisch bereiteten Lösung sofort einen schönen weißen kristallinischen Niederschlag, der sich in Wasser wieder glatt löst. Auf Ton getrocknet, zeigt er die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6 . Bi(NO_3)_3$.

Berechnet auf $C_6H_{14}O_6 . Bi(NO_3)_3$:		Gefunden:
C	12,50	12,38 %
H	2,43	2,20 „.

Dulcit weicht in seiner Einwirkung auf Wismutnitrat um ein geringes von seinen Isomeren ab. Die Masse wird hier nicht klebrig und beim Behandeln mit Wasser bleibt auch nach langem Verrühren ein beträchtlicher Teil ungelöst. Dementsprechend zeigt auch die Lösung beim Aufbewahren die geringste Beständigkeit und scheidet beim Zusatz von Aceton basisches Wismutdulcit aus. Die Reaktion scheint also beim Dulcit am trägsten zu sein. Der mit Aceton erhaltene Niederschlag ist rein weiß, kristallinisch und zeigt die Zusammensetzung $BiO.NO_3.C_6H_{14}O_6$, er ist also analog dem von Vanino und Hauser aus Mannitlösung durch Alkohol erhaltenen Körper.

Berechnet auf $OBi.NO_3.C_6H_{14}O_6$:		Gefunden:
C	15,38	15,55 %
H	2,98	2,87 „.

Die wäßrige Lösung der drei Körper wird durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt, Kalilauge scheidet kein

Hydroxyd ab. Dagegen wirkt Jodkalium sofort unter Bildung von rotgelbem Oxyjodid ein.

II. Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung.

Zur Darstellung der im nachfolgenden aufgeführten Salze wurde immer so viel von der Wismutmannitlösung und der betreffenden Säure oder ihrem Natriumsalz angewendet, daß die Mengenverhältnisse der reagierenden Körper eben der stöchiometrischen Gleichung entsprachen. Die Niederschläge wurden abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Wismutbestimmung geschah durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Wägung des gebildeten Wismuttrisulfids im Goochtiegel, die Wasserbestimmung durch mehrstündiges Stehen im Vakuumexsikkator.

1. Wismutsalicylat.

Verbindungen des Wismuts mit der Salicylsäure von annähernd konstannter Zusammensetzung werden nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten. Jede Abweichung von den letzteren hat nach Fischer[1]) zur Folge, daß man durchaus verschiedenartig zusammengesetzte Präparate erhält.

Jaillet und Ragouzi haben nach obengenanntem Autor zur Gewinnung zweier gut charakterisierter Wismutsalicylate, des sogenannten „sauren Wismutsalicylats“ $Bi(C_7H_5O_3)_3Bi(OH)_3 \cdot 3H_2O$ und des „basischen Wismutsalicylats“ $Bi(C_7H_5O_3)_3Bi_2O_3$ Vorschriften angegeben.[2]) Nach einer Patentschrift der chemischen Fabrik von von Heyden[3]) (in Radebeul bei Dresden) befinden sich unter der Bezeichnung Wismutsalicylat zwei Präparate im Handel; das eine Bismutum salicylicum oder Bismutum subsalicylicum entspricht der chemischen Formel:

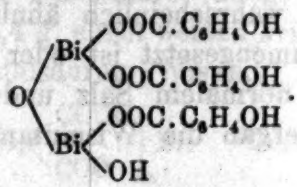
$$O{=}Bi.OOC.C_6H_4OH.$$

Das andere, das sogenannte neutrale Wismutsalz, soll der Formel des neutralen Salzes $Bi{\equiv}(OOC.C_6H_4OH)_3$ ent-

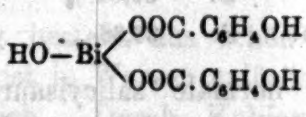
---

[1]) Die neueren Arzneimittel (Verlag J. Springer) 1894.
[2]) Die neueren Arzneimittel, Seite 29 u. 30.
[3]) Chemische Fabrik von Heyden, Patentnummer 168408, Kl. 12 q.

sprechen. Thiebault[1]) erhielt ein Salz mit $1^1/_2$ Molekülen Salicylsäure auf ein Atom Wismut:



Die chemische Fabrik von Heyden endlich erhielt jüngst ein Patent auf ein Disalicylat von der Formel:



In der Patentschrift wird das obenerwähnte Trisalicylat als ein Gemisch bezeichnet, welches im wesentlichen aus viel Salicylsäure und Wismutsalicylat besteht, während das wirkliche Trisalicylat überhaupt nicht existenzfähig sein soll. Durch Anwendung der Wismutmannitlösung ist es uns jedoch geglückt, dieses Wismuttrisalicylat darzustellen. Da die freie Salicylsäure selbst in kaltem Wasser zu schwer löslich ist (1:500), und die heiße Lösung beim Zusammengießen mit Wismutmannitlösung nur einen schmierigen, verharzt aussehenden Niederschlag lieferte, so wurde das salicylsaure Natrium angewendet, das in Wasser leicht löslich ist. Eine Wismutmannitlösung wurde kalt zu einer konzentrierten Lösung von salicylsaurem Natrium gegeben, daß eben das stöchiometrische Verhältnis

$$Bi(NO_3)_3 . 5H_2O + 3C_6H_4OH.COONa$$

erfüllt ist. Es scheidet sich sofort ein dicker weißer Kristallbrei ab, der nur kurz ausgewaschen, stark abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Der Körper entspricht der Zusammensetzung $Bi(C_6H_4OH.COO)_3 . 2H_2O$.

	Berechnet auf $(C_6H_4OH.COO)_3Bi.2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Bi	31,75	31,58	31,60 %
C	38,47	38,66	38,61 „
H	2,90	2,94	2,97 „.

[1]) Chemiker-Zeitung 1901, Repet. S. 207.

Wird das Auswaschen zu lange fortgesetzt, so zersetzt sich der Körper unter Bildung eines wismutreicheren basischen Salzes, das wahrscheinlich ähnlich wie das basische Wismutnitrat zusammengesetzt ist oder aus einem Gemisch gleicher Teile von normalem Salz und basischem Salz besteht. Wenigstens ergab die Wismutanalyse einen sehr angenäherten Wert.

Berechnet für
$(C_6H_4OH.COO)_3Bi.2H_2O + (C_6H_4OHCOO)_2.Bi.OH$:

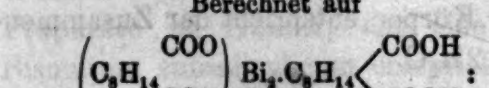
Bi 36,04 %

Gefunden: Bi 36,36 „.

Das gebildete normale salicylsaure Wismut ist vollkommen weiß, kristallinisch und fast geschmacklos. In Wasser ist es unlöslich, gibt jedoch an dasselbe beim Schütteln oder Kochen Salicylsäure ab. In Alkohol ist es schwer, in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Schwefelwasserstoff bewirkt sofort Schwarzfärbung, durch Kalilauge wird es zersetzt, Jodkali scheidet einen gelben, beim Erwärmen rotgelben Niederschlag ab. Versuche über die physiologische Wirkung werden zurzeit angestellt.

2. Kampfersaures Wismut.

30 g Kampfersäure wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Wismutnitratmannit versetzt, die 48,4 g kristallisiertes Wismutnitrat enthielt. Es scheidet sich ein dicker weißer Kristallbrei aus, der abgesaugt auf Ton getrocknet wurde. Seine Zusammensetzung entspricht nicht dem normalen Salz, sondern einem sauren.



	Berechnet auf:	Gefunden:
Bi	34,68	34,38 %
C	39,67	39,86 „
H	4,79	4,94 „.

Mit Schwefelwasserstoff wird es sofort schwarz gefärbt, durch Kalilauge zersetzt, mit Jodkaliumlösung wird der Niederschlag gelb gefärbt.

3. Phtalsaures Wismut.

Die Lösung von Phtalsäure (25 g) gibt mit Wismutnitratmannitlösung (48,4 g) einen weißen kristallinischen Niederschlag von saurem phtalsaurem Wismut.

	Berechnet auf $\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COO\end{matrix}\right)_3 Bi$:	Gefunden:
Bi	29,57	29,77 %
C	40,96	40,69 „
H	2,13	2,32 „.

Der Niederschlag besteht aus schön ausgebildeten quadratischen Täfelchen, ist in Wasser unlöslich, in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Durch Kalilauge wird er nicht zersetzt, Jodkali bildet sofort Oxyjodid, Schwefelwasserstoff, Trisulfid.

4. Zitronensaures Wismut.

Eine konzentrierte Lösung von Zitronensäure (57,2 g) gibt mit Wismutnitratmannitlösung (48,4 g) einen sehr schönen weißen kristallinischen Niederschlag von normalem, zitronensaurem Wismut.

	Berechnet auf $\begin{matrix}CH_2.COO \\ | \\ COH.COO-Bi \\ | \\ CH_2.COO\end{matrix}$:	Gefunden:
Bi	52,39	51,98 %
N	18,13	18,34 „
H	1,26	1,41 „.

Die Löslichkeit ist die gleiche, wie bei den vorhergehenden Salzen, Kalilauge, Schwefelwasserstoff und Jodkaliumlösung wirken leicht darauf ein, letzteres unter Bildung eines gelben Salzes.

5. Benzoësaures Wismut.

Konzentrierte Benzoësäurelösung (36,6 g) erzeugt in Wismutnitratmannitlösung einen weißen, aus langen, schön ausgebildeten Nadeln bestehenden Niederschlag von normalem benzoësaurem Wismut.

	Berechnet auf $(C_6H_5COO)_3Bi$:	Gefunden: I.	II.
Bi	36,55	36,69	36,68 %
C	44,14	44,35	— „
H	2,62	2,65	— „ .

6. Oxalsaures Wismut.

Oxalsäure fällt, gleichviel in welchen Mengenverhältnissen angewendet, weißes mikrokristallinisches Wismutoxalat.

	Berechnet auf $\left(\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\right)_3 Bi_2 . H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Bi	59,74	59,82	— %
C	10,31	10,21	10,20 „
H	0,29	0,27	0,34 „ .

7. Salpetrigsaures Wismut.

Salpetrigsaures Natrium gibt in jeder Konzentration beim Versetzen mit Wismutnitratmannitlösung einen dicken kristallinischen Niederschlag. In ganz verdünnten Lösungen ist er gelblich weiß, bei geringer Konzentration schon ist er rein gelb; der getrocknete Niederschlag ist schön gelblich-weiß. Beim Erhitzen über 60° entweicht NO_2, ohne daß sich das Salz in seinem Aussehen verändert. In Salzsäure ist es sehr leicht löslich, und die Lösung läßt beim Verdünnen mit Wasser basisches Salz ausfallen, was bei den organischen Wismutsalzen nie beobachtet wurde. Das Wasser entweicht beim Stehen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.

	Berechnet auf $NO_2.BiO.\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
Bi	74,55	74,40 %.

Kalilauge scheidet daraus Wismutydroxyd ab, Jodkalium wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen bildet sich gelbes Jodid, Schwefelwasserstoff scheidet sofort schwarzes Sulfid ab.

8. Unterphosphorigsaures Wismut.

Die unterphosphorige Säure erzeugt sofort einen dichten weißen kristallinischen Niederschlag. Läßt man ihn längere

Zeit mit der Mutterlauge stehen, so wird er von oben aus schwarz gefärbt unter Abscheidung von metallischem Wismut. Die unterphosphorige Säure wirkt reduzierend. Auch das trockene Salz wird nach längerem Liegen noch zuerst grau, dann schwarz. Es scheidet sich also auch hier noch metallisches Wismut ab. Das frisch bereitete Salz zeigt die Zusammensetzung $(PO_2H_2)_3Bi$; das reduzierte Salz hat natürlich einen höheren Wismutgehalt.

	Berechnet auf $(PO_2H_2)_3.Bi$:	Gefunden: I.	II.
Bi	51,61	51,98	51,72 %.

9. Phosphorigsaures Wismut.

Die phosphorige Säure gibt sofort einen weißen, aus vierseitigen Nadeln bestehenden Niederschlag von phosphorigsaurem Wismut, der vollkommen beständig ist.

	Berechnet auf $(PO_3H)_3Bi_2.3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Bi	58,59	58,50	58,74 %.

Der Niederschlag wird durch Kalilauge nicht zersetzt, die Umsetzung mit Jodkalium erfolgt nur allmählich, Schwefelwasserstoff dagegen reagiert sofort.

10. Phosphorsaures Wismut.

Phosphorsäure und ihre Salze erzeugen einen weißen, schwer filtrierbaren Niederschlag von normalem phosphorsaurem Wismut.

	Berechnet auf $PO_4Bi.3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Bi	58,26	58,52	58,50 %.

Kalilauge zersetzt ihn leicht, mit Jodkali reagiert er auch beim Erwärmen nicht, Schwefelwasserstoff fällt sofort Wismutsulfid.

11. Borsaures Wismut.

Borate geben, auch wenn sie als Polyborate vorliegen, einen weißen feinkörnigen Niederschlag von normalem borsaurem Wismut.

	Berechnet auf $BO_2Bi.2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Bi	68,64	68,72	68,84 %

Das Salz ist gegen Kalilauge wie auch gegen Jodkalium beständig, von Schwefelwasserstoff wird das Wismut sofort ausgefällt.

12. Ferrocyanwasserstoffsaures Wismut.

Ferrocyankalium gibt mit Wismutnitratmannit in jeder Konzentration einen gelben, anscheinend amorphen Niederschlag. Beim Trocknen wird er grün und kristallinisch. Die Umsetzung ist keine vollständige; daß das Salz noch Kalium enthält, erkennt man schon beim Verbrennen am Platindraht in der Bunsenflamme.

	Berechnet auf $[Fe(CN)_6]_3Bi_4.2Fe(CN)_6K_4$:	Gefunden: I.	II.
Bi	38,19	38,16	38,20 %

Gegen Kalilauge und Jodkalium ist es vollkommen beständig, und auch mit Schwefelwasserstoff setzt es sich nur sehr allmählich um.

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

1. Notiz über gechlorte Derivate des Diacetamids;

von

H. Finger.

Das von W. König beschriebene Dichlordiacetamid[1]) hatte ich bereits vor einer längeren Reihe von Jahren dargestellt, in der Absicht, Ketopiperazine daraus zu gewinnen. Diesbezügliche Versuche haben keinen Erfolg gehabt. Die ausführlichere Veröffentlichung einiger, auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchungen über substituierte Diacetamide und ähnliche Körper erübrigte sich nach Erscheinen obengenannter Arbeit des Herrn König, jedoch ist es vielleicht nicht ganz ohne Interesse, die Bildung des Pyrrols aus symmetrischem Dichlordiacetamid bei der Zinkstaubdestillation zu erwähnen. Die Hoffnung, eine bequeme Darstellungsmethode für das Pyrrol durch diese Reaktion gefunden zu haben, erwies sich indessen als trügerisch; stets entstanden nur geringe Mengen.

Weiter sei hier kurz das Hexachlordiacetamid beschrieben, das Herr H. Herrmann im Jahre 1899 in meinem Laboratorium darstellte.

Der Körper entsteht durch dreistündiges Erhitzen molekularer Mengen von Trichloracetonitril mit Trichloressigsäure bei 180°—190° im Rohr. Der kristallinische Röhreninhalt wird nach dem Waschen mit Petroläther aus heißem Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°.

Die Analyse ergab 69,43 % Cl, berechnet sind 69,12 %.

Alkohol zersetzt leicht in Trichloressigester und Trichloracetamid; Ammoniak spaltet in 2 Mol. Trichloracetamid. Durch längeres Erhitzen auf 120°—140° und darauf folgende Destillation zerfällt der Körper anscheinend entsprechend der Gleichung:

$$2(CCl_3CO)_2NH = CCl_3CN + CCl_3CONH_2 + (CCl_3CO)_2O.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 69, (1904).

2. Einwirkung von Imidoäthern auf Amidoester;

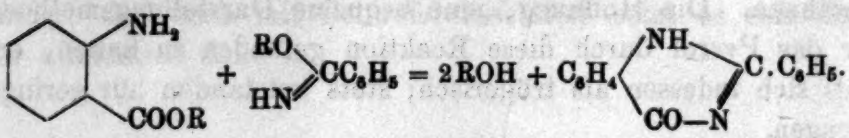
von

H. Finger und L. Schupp.

(Vorläufige Mitteilung.)

Erhitzt man molekulare Mengen von Benzimidoäthyläther und Anthranilsäuremethylester (bezw. Äthylester), so scheiden sich nach einiger Zeit kleine weiße Kriställchen aus; die Mutterlaugen geben bei weiterem Erhitzen neue Mengen des Körpers, der sich leicht mit dem von H. Körner[1]) und später von Bischler und Lang[2]) erhaltenen α-Phenyl-β-ketodihydrochinazolin identifizieren läßt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 241°, also etwas höher, als von genannten Autoren angegeben ist.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Auch mit α- und β-Amidofettsäureestern lassen sich Imidoäther leicht kondensieren; der eine von uns wird in Kürze ausführlicher über die erhaltenen Resultate berichten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 157.
[2]) Ber. 28, I, 289.

3. Hydrazinderivate der Diamidodiphenylmethanreihe;

nach Versuchen von M. Baumann mitgeteilt

von

H. Finger.

Herr Baumann hat es auf meine Veranlassung übernommen, Hydrazine der Diphenylmethanreihe darzustellen und deren Reaktionen zu studieren. Da zurzeit Gründe vorliegen, die eine ausführlichere Publikation verhindern, so seien hier nur einige hauptsächliche Ergebnisse mitgeteilt.

Die Herstellung der Hydrazine des p,p-Diamidodiphenylmethans und Diamidoditolylmethans kann sowohl über das Diazosulfonat, als auch aus den Diazochloriden mit Zinnchlorür erfolgen. Beispielsweise werden 20 g p,p-Diamidodiphenylmethan in 60 ccm 37 prozent. Salzsäure und 120 g Wasser gelöst und in bekannter Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man in eine gesättigte kalte Sulfitlauge fließen; die Flüssigkeit färbt sich erst intensiv rotgelb (labiles Salz) und scheidet dann feine gelbe Nadeln des Diazosulfonats aus; dieses läßt sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht analysenrein erhalten.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_6S_2K_2$:	Gefunden:
C = 33,8	33,76 %
H = 2,17	2,26 „
S = 13,92	13,82 „
K = 17,1	17,21 „
N = 12,6	— „.

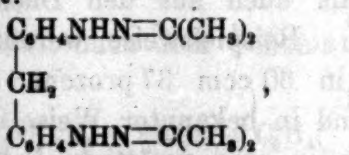
Zur Verwandlung in das hydrazinsulfosaure Salz wird das Diazosulfonat mit Zinkstaub und Essigsäure bei Siedhitze reduziert; die mit Salzsäure versetzte Reduktionsflüssigkeit scheidet nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag aus, der durch wiederholtes Lösen in heißem Wasser aus Fällen mit Salzsäure gereinigt wird. Das in grauweißen Blättchen erhaltene Produkt ist das Dichlorhydrat des Dihydrazindiphenylmethans.

Berechnet für $C_{13}H_{18}N_4Cl$:	Gefunden:
C = 51,84	51,64 %
H = 5,98	6,04 „
N = 18,61	18,46 „
Cl = 23,56	23,4 „.

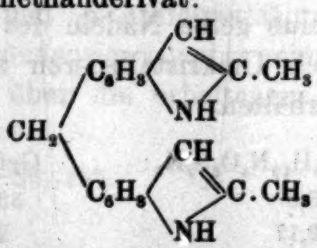
Die freie Base wird in Gestalt eines weißen Niederschlags erhalten. Der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol liegt bei 139°—140°.

Versetzt man die eiskalte wäßrige Lösung des Chlorhydrats langsam mit der berechneten Menge gelösten Nitrits, so scheidet sich die Dinitrosoverbindung als schwach gelber Niederschlag aus. Der Schmelzpunkt der mit Alkohol und Äther gereinigten Substanz liegt bei 88°.

Das in üblicher Weise erhaltene Semicarbazid bildet, aus Alkohol kristallisiert, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 250°. Aceton kondensiert sich ohne Schwierigkeit mit dem Hydrazin des Diphenylmethans zu einem licht- und luftempfindlichen Produkt:



Schmelzp. 90°—91°. Durch Erhitzen mit Chlorzink wird hieraus ein Diindylmethanderivat:



erhalten, das über das Pikrat gereinigt, bei 170°—175° schmilzt.

Hydrazinchlorhydrat und Acetessigester liefern in normaler Weise ein Kondensationsprodukt, das bei 150° in das entsprechende Pyrazolon übergeht; letzteres zeigt nach dem Reinigen aus Alkohol durch Fällen mit Äther den Schmelzpunkt 210°; der Körper verhält sich dem bekannten Phenylmethylpyrazolon völlig analog.

Ausführlicher über die kurz skizzierten Reaktionen, sowie über entsprechende Abkömmlinge des Diamidoditolylmethans und anderer isomerer Diamidodiphenylmethanderivate wird später in diesem Journal berichtet werden.

Über die Erklärung der Substitution bei aromatischen Verbindungen;

von

A. F. Holleman.

Herr Flürscheim hat vor einigen Jahren eine Hypothese geäußert[1]) zur Erklärung der bekannten Erscheinung, daß bei der Einführung eines zweiten Substituenten in ein monosubstituiertes Benzol bald para- und ortho-, bald hauptsächlich meta-Derivate entstehen. Seine Ansichten hat er im vorigen Jahre näher auseinandergesetzt und erweitert[2]) und ist jüngst[3]) auf dieselben wieder zurückgekommen.

Nun habe ich im Recueil 22, 278 schon ganz kurz gezeigt, daß Flürscheims Hypothese nicht imstande ist, die Tatsachen zu erklären; ich werde jetzt versuchen, dies etwas ausführlicher nachzuweisen.

Die Grundanschauung, von welcher Herr Flürscheim ausgeht, ist der Claus-Wernersche Satz: nach diesem besitzen die Atome eine gewisse Menge Affinität, welche für die verschiedenen Gattungen quantitativ verschieden ist. Bindet nun ein gewisses Atom ein anderes stark, so bleibt für die Bindung von anderen Atomen eine geringere Menge Affinität übrig, als wenn das erste Atom schwach gebunden gewesen war. Wenn im Benzolkern — so behauptet Herr Flürscheim — eins der Wasserstoffatome durch einen Substituent A ersetzt ist, der sehr fest haftet, so bleibt am Kohlenstoffatom, das A trägt, nur noch wenig Affinität übrig; die beiden ortho-Kohlenstoffatome werden daher nur lose mit der Gruppe CA gebunden sein, werden also mehr Affinität disponibel haben, wie im unsubstituierten Benzol; mit einem Teile derselben werden sie die meta-C-Atome fester binden, welche dadurch weniger Affinität für das para-C-Atom übrig behalten; letzteres muß demzufolge auch freie Affinität aufweisen

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 321. [2]) Das. [2] 71, 497.
[3]) Ber. 39, 2015.

wie das ortho-C-Atom. Substitution muß demgemäß an den Stellen ortho und para geschehen.

Sogar weiß Herr Flürscheim zu deuten, daß die Substitution an der Parastellung immer überwiegt; dazu ist nur notwendig die Benzolformel von Claus (mit den diagonalen Bindungen) anzunehmen, da man in ihr neben der Übertragung der Affinitätswirkungen von Substituenten über die ortho- und meta-C-Atome hinweg nach dem para-C-Atom noch die in gleicher Richtung wirkende diagonale Affinitätswirkung zwischen para-C-Atomen zu berücksichtigen hat.

Haftet dagegen ein Substituent, z. B. die Sulfogruppe, schwach am Benzolkohlenstoff, so wird dieser die ortho-C-Atome stark binden. Letztere binden dann die meta-C-Atome schwach, diese dagegen das para-C-Atom stärker; die Reaktion erfolgt in meta. Auch hier soll die Claussche Benzolformel erklären können, weshalb von den Nebenprodukten das ortho-Derivat stets überwiegt.

Gegen diese Vorstellungen ist zunächst einzuwenden, daß man, von den genannten Prämissen ausgehend, durchaus nicht einsehen kann, weshalb die Substitution (mit oder ohne vorherige Addition) gerade so verlaufen soll, wie oben angegeben ist. Wenn man nach dem Vorbild von Herrn Flürscheim zur Verdeutlichung seiner Gedanken folgende Schemata

zeichnet, in welchen die starken Striche feste, die dünnen schwache Bindung bedeuten, so ergibt sich sofort, daß sowohl in den meta-, als in den ortho-Stellen eine schwache und eine starke Bindung zusammenkommen, in beiden also gleich viel Affinität für eine Addition zur Verfügung stehen muß. Will man lieber eine direkte Substitution annehmen, so müssen die Wasserstoffatome in den ortho- und meta-Stellen wieder gleich fest gebunden sein, also ihr Ersatz gleich leicht stattfinden. Man würde also schließen müssen, daß in dem einen Fall hauptsächlich para-Verbindung sich bildet nebst nahezu gleichen Mengen ortho- und meta-Verbindung, im

anderen Fall nahezu gleiche Mengen ortho- und meta-Körper entstehen, was offenbar nicht zutrifft.

Zieht man die Benzolformel von Claus heran, so wird die Sache nicht besser. Denn ist der Substituent stark an ein Kohlenstoffatom des Ringes gebunden, so muß seine übrig bleibende Affinität jetzt über drei andere Kohlenstoffatome verteilt werden; nicht nur die beiden ortho-C-Atome werden dann von der Gruppe C A nur lose gebunden, sondern auch das para-C-Atom; die Bindungen zwischen den Atomen 3,4 und 5,4 werden daher fester, als im unsubstituierten Benzol, wodurch diejenigen zwischen 2 und 3, und 5 und 6 loser werden, als bei der Annahme der einfachen Sechseckformel der Fall wäre. Bei der Unbestimmtheit von den Wörtern „lose" und „fest" wäre dann gar nicht mehr vorauszusagen, wie die Substitution erfolgen sollte; und dasselbe läßt sich behaupten, wenn der Substituent A lose an ein Kohlenstoffatom des Ringes gebunden war.

Einen zweiten Einwand gegen Flürscheims Hypothese habe ich früher[1]) schon kurz hervorgehoben. Es ist der völlige Mangel eines sicheren Kennzeichens, ob ein Substituent fest oder lose an einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns haftet. Hierauf hat Herr Flürscheim a. a. O. geantwortet, daß er die Bindungsfestigkeit aus dem Sättigungsgrade des an den Kern gebundenen Atoms ableitet. Ist es gesättigt — „wie aus dem Fehlen weiteren Additionsvermögens und der Tendenz zur Dissoziation hervorgeht", — so soll es schwach haften, stark dagegen, wenn es ungesättigt ist. Mit diesem Kennzeichen gerät man jedoch in viele Schwierigkeiten. Daß die gesättigte Methylgruppe (und viele ihrer Derivate), welche demnach lose gebunden und meta-Derivate geben sollte, trotzdem aber para-ortho-Derivate liefert, eine Ausnahme macht, hat Herr Flürscheim selber schon hervorgehoben. Auch gibt es Gruppen, welche eine Nitrogruppe nach der meta-, ein Chloratom nach der para-Stelle richten, nämlich $CHCl_2$ und CCl_3; für die Sulfogruppe kann man im Zweifel sein, ob ihr Schwefelatom gesättigt ist oder nicht, da ja die Überschwefelsäure existiert; für die Nitrogruppe, welche weitere

[1]) Recueil 22, 278.

Substituenten nach meta richtet, wäre demnach anzunehmen, daß dieselbe gesättigt, ihr Stickstoffatom also fünfwertig ist, wiewohl Nitrokörper durchaus nicht die Eigenschaften von Verbindungen mit fünfwertigen Stickstoff besitzen; usw.

Der Versuch des Herrn Flürscheim zur Lösung des Substitutionsproblems muß daher, wie so viele andere, als mißlungen angesehen werden. Er hat mit manchen von diesen die völlige Unbestimmtheit seiner Prämissen gemein, welche hier in den Begriffen einer „losen" oder „festen" Bindung ihren Ausdruck finden. Dieser Weg zur Lösung sollte meines Erachtens, weil aussichtslos, völlig verlassen werden. Welcher andere dann zum Zwecke führen wird, läßt sich zurzeit nicht angeben. Meine quantitative Bestimmung der Verhältnisse, in welchen ortho-, meta- und para-Verbindungen gleichzeitig entstehen, wird das Material liefern können, an welchem neue Versuche zur Lösung der genannten Frage geprüft werden können.

Amsterdam, August 1906.

Über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloïde mit höheren Metallchloriden und über entsprechende Bromverbindungen;

von

A. Christensen.

Verbindungen dieser Art sind bisher nur für einzelne Alkaloïde, wie Pyridinbasen und Chinolin, aber gar nicht für die natürlich vorkommenden bekannt, da die Einwirkung des aktiven Chlors bezw. Broms auf die Alkaloïde der Darstellung hindernd entgegentritt. Da ich seit einiger Zeit mich mit den Dibromadditionsprodukten der Chinaalkaloïde beschäftige, bei welchen genannte Schwierigkeit nicht oder jedenfalls in weit geringerem Maße vorhanden ist, habe ich jetzt das Verhalten dieser Alkaloïde in der genannten Beziehung untersucht.

Plumbiverbindungen.

Friedrich[1]) hat Ammoniumplumbichlorid dargestellt und dessen Zusammensetzung gefunden: $(NH_4)_2PbCl_6$. Wells[2]) hat die Richtigkeit dieser Formel bestätigt und zugleich die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze dargestellt: K_2PbCl_6, Rb_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6. Von entsprechenden Alkaloïdsalzen wurden nur einige wenige von der Pyridinreihe, sowie von Chinolin, von A. Classen und Zahorsky[3]) dargestellt. Das Chinolinsalz hat die Zusammensetzung: $PbCl_4(C_9H_7NHCl)_2$, während die Zusammensetzung des Pyridinsalzes als folgende angegeben wird: $2PbCl_4.5(C_5H_5NHCl)$; diese Formel entspricht der von demselben Verfasser für das Ammoniumdoppelsalz gefundenen, welche sowohl Friedrich als Wells für unrichtig halten. Die Zusammensetzung des Pyridinsalzes ist demnach zweifelhaft. Ebenso scheint die von Goebbels[4]) angegebene Formel: $3PbCl_4.7(C_6H_7N.HCl)$

[1]) Ber. 17, 1595. [2]) Ber. 26, 1443.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 335.
[4]) Ber. 26, 1434.

zweifelhaft und stimmt nicht zu der des Lutidinsalzes, welche nach ihm folgende ist: $2(C_7H_9N.HCl)PbCl_4$. Aus den natürlich vorkommenden Alkaloïden wurden, soviel mir bewußt, noch gar keine Salze mit Plumbichlorid dargestellt, trotzdem diese, als den Platinchloriddoppelsalzen entsprechend, wahrscheinlich schwer löslich sind.

Die Schwierigkeit, welche mit der Darstellung dieser Verbindungen verknüpft ist, rührt von der Leichtigkeit her, mit welcher das Bleitetrachlorid das Chlor abgibt, welches dann auf das Alkaloïd einwirkt. Ich mußte deshalb Sorge tragen, bei der Fällung das Bleitetrachlorid im Unterschuß zu haben, und weiter mußte ich stark salzsaure Lösungen gebrauchen, da die Verbindungen durch Wasser, unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd, gespalten werden. Ich setzte dann zu einer stark salzsauren Lösung des Chlorhydrates des Alkaloïdes nach und nach eine gleichfalls stark salzsaure Lösung von Bleitetrachlorid (indem ich frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorblei mit konzentrierter Salzsäure übergoß und Chlor einleitete). Wenn nun das Alkaloïddoppelsalz genügend schwer löslich war, so daß das zugesetzte Bleitetrachlorid sogleich beseitigt wird, so erschien die Bildung desselben ermöglicht. — Ich habe nur die Verbindungen der drei Chinaalkaloïde Chinin, Cinchonin und Cinchonidin darzustellen versucht, und ich erhielt denn auch durch das oben beschriebene Verfahren in allen drei Fällen gelbe, kristallinische Niederschläge, welche jedoch sämtlich sehr unbeständig waren.

Die Chininverbindung war anfangs amorph, wurde aber kurz danach kristallinisch und nahm eine lebhaft gelbe Farbe an. Gleichzeitig begann sie offenbar zersetzt zu werden, indem Chlorblei sich ausschied. Die Lösung roch aber gar nicht nach Chlor; letzteres ist von dem Alkaloïd aufgenommen worden. Indem ich möglichst schnell die Flüssigkeit von den Kristallen filtrierte und absog, die letzteren mit starker Salzsäure auswusch und auf einer porösen Tonplatte trocknete, erhielt ich die Verbindung in Form eines lebhaft gelben Niederschlages, welcher jedoch nicht rein war, sondern Chlorbleikristalle enthielt.

Die Cinchonidinverbindung hatte eine schwach gelbe Farbe und bestand aus kleinen Prismen. Bei 2—3 stündigem

Stehenlassen in der Fällungsflüssigkeit erfuhr sie keine sichtbare Veränderung; bei dem Trocknen auf einer porösen Tonplatte wurde sie umgewandelt und zog sich zu einer klebrigen, gelben, amorphen Masse zusammen, welche sich nicht verarbeiten ließ.

Cinchonin lieferte einen lebhaft gelben, schön kristallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop ein gleichmäßiges Aussehen zeigte und Rosetten konzentrisch geordneter Nadeln darstellte. Das Alkaloïd war, wie in den beiden anderen Fällen, in geringem Überschusse genommen worden. Der Niederschlag erlitt beim Trocknen keine sichtbare Veränderung; eine vorgenommene Analyse zeigte aber einen Gehalt an Chlorblei, während andererseits das Alkaloïd chloriert war und 14,6 % Chlor aufgenommen hatte. — Die Schwierigkeit, welche uns hier begegnet, die Einwirkung des Chlors auf das Alkaloïd, wird für die Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde nicht in Betracht kommen. Es ist mir denn auch gelungen, für diese Alkaloïde Verbindungen mit Bleitetrachlorid in reinem Zustande darzustellen.

α-Cinchonidindibromidchlorhydratplumbichlorid,

$$C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2H_2O.$$

Da das Chlorhydrat dieses Alkaloïdes sehr schwer löslich ist, mußte die Verbindung mit Bleitetrachlorid in stark verdünnter Lösung dargestellt werden, und da das Bleitetrachloriddoppelsalz, wie dies bei den hier in Rede stehenden Doppelsalzen immer der Fall ist, von Wasser gespalten wird unter Bildung von Bleisuperoxyd, so mußte folglich, um eine solche Zersetzung zu verhindern, Salzsäure in reichlicher Menge zugegen sein.

Ich löste 6 g des Alkaloïds in $1^1/_2$ Liter ca. 8 prozent. Salzsäure auf und versetzte nun diese Lösung nach und nach mit der berechneten oder, genau genommen, etwas weniger als der berechneten Menge Bleitetrachlorid.[1]) Es schied sich

[1]) Um die Menge des verwendeten Bleitetrachlorids zu ermitteln, ging ich hier von einer abgewogenen Menge Bleisuperoxyd aus, welche bei 0° nach und nach zu starker Salzsäure gesetzt wurde. Die ausgeschiedene geringe Menge Chlorblei konnte ich durch nachfolgende Zuleitung von Chlor auflösen. Später wurde die Flüssigkeit von einem unbedeutenden Niederschlag abgegossen.

dann ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop durch und durch ein gleichmäßiges Aussehen zeigte und aus kleinen, schwach gelben Säulen bestand. Nach kurzem Stehenlassen wurde die Lösung abgegossen, die Kristalle mit ca. 30 prozent. Salzsäure ausgewaschen und auf einer porösen Tonplatte getrocknet. Das Präparat roch nicht nach Chlor. Wie vorauszusehen war, läßt es sich aber auf Filtrierpapier nicht trocknen; wo es das Papier berührte, nahm es eine weiße Farbe an.

Analytische Methoden.

Zur Bestimmung von Blei behandelte ich die Verbindung mit äußerst verdünntem schwefligsäurehaltigem Wasser, wobei ich schließlich sehr schwach erwärmte, bis der Niederschlag ganz weiß geworden war. Es wurde eine reichliche Menge Schwefelsäure und dann 1 Vol. Weingeist zugesetzt. Das gesamte Volumen der Flüssigkeit betrug ungefähr 300 ccm; die Mischung muß nämlich stark verdünnt sein, damit nicht Alkaloïdsalz zugleich mit dem Bleisulfat ausgefällt werde. Am folgenden Tage wurde das Bleisulfat gesammelt, mit Weingeist vollständig ausgewaschen und nach den analytischen Regeln weiter behandelt.

In dem Filtrate kann der Chlorwasserstoff nicht bestimmt werden, da bei der Verdampfung des Weingeistes (nach Sättigung der Säure) Bromwasserstoff von dem Alkaloïd abgespalten wird. Es muß eine neue Portion in Arbeit genommen werden, welche — nach vollständiger Zerlegung mit schwefligsäurehaltigem Wasser und ein wenig Schwefelsäure, und nach Abfiltrierung des Bleisulfats — mit Ammoniak gefällt wird. Nach Abtrennung des hierdurch gefällten Alkaloïds, Säuerung des Filtrates mit Salpetersäure und Zugabe von ein wenig $K_2Cr_2O_7$, um überschüssige schweflige Säure zu oxydieren, wird der Chlowasserstoff mit Silbernitrat gefällt.

Zwecks Kontrolle habe ich jedoch die Verbindung auch mit stark verdünntem Schwefelwasserstoffwasser zerlegt. Die weitere Behandlung des Schwefelbleis ergab das gleiche Resultat wie obiges Verfahren; nur fiel die Chlorwasserstoffbestimmung hier ein wenig niedriger aus, da es, wie bekannt, kaum

möglich ist, das Schwefelblei ganz chlorwasserstofffrei zu bekommen.[1])

Das aktive (loser gebundene) Chlor bestimmte ich nach Bunsens Methode.[2]) Die abgewogene Stoffmenge wurde in einer mit Kohlensäure gefüllten und mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flasche mit einer abgemessenen Menge sehr verdünntem Schwefligsäurewasser geschüttelt. Nach vollendeter Reduktion verdünnte ich mit luftfreiem, mit wenig Stärkewasser versetztem Wasser und bestimmte den Schwefligsäureüberschuß durch Titrierung mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung. Titrierung mit Natriumthiosulfat erwies sich als nicht ausführbar, weder nach Zusatz einer weingeistigen, noch nach Zugabe einer wässerigen Jodkaliumlösung. Auch nicht das durch Spaltung mit Wasser gebildete Bleiperoxyd kann zur Ausführung dieser Bestimmung dienen; denn selbst beim Zusatz von kohlensaurem Natron enthält der Niederschlag niedrigere Oxyde des Bleis.

Endlich habe ich die gesamte, in der Verbindung enthaltene Menge von Halogenen nach Carius' Methode bezw. durch Glühen mit kohlensaurem Natron usw. bestimmt. Nachdem ich dann von dem Resultat die auf die oben beschriebene Weise gefundene Menge Chlorsilber, welche der verwendeten Stoffmenge entsprechen mußte, abgezogen hatte, bekam ich als Differenz den Bromgehalt des Alkaloïds heraus, und dadurch ließ sich die Alkaloïdmenge berechnen.

Zur Bestimmung von Bleioxyd wurden 1,0357 g in Arbeit genommen. Gefunden: 0,3447 g $PbSO_4$ = 0,2536 g PbO = 24,48 % PbO.

Zur Bestimmung von HCl wurden 0,5191 g in Arbeit genommen. Gefunden: Chlorsilber entsprechend 0,12113 g Cl = 23,33 % Cl.

Zur Bestimmung von „freierem Chlor" wurden 0,523 g genommen. Hierzu wurden verbraucht 25 ccm Schwefligsäurewasser, entsprechend 18,45 ccm $^1/_{10}$-norm. und bei Rücktitrierung 6,78 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung. Also sind 18,45 − 6,78 = 11,67 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefligsäure von dem freieren Chlor = 0,04143 g Cl = 7,92 % freierem Chlor verbraucht.

Wasser wurde dadurch bestimmt, daß die Verbindung über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht stehen gelassen wurde. 1,0635 g verloren nur 0,0186 = 1,75 %; es ist jedoch nicht sicher, daß die Verbindung hierdurch alles Wasser verliert.

---

[1]) Fresenius, Quant. chem. Analyse, 6. Aufl., I, S. 314.

[2]) Ann. Chem. 86, 265.

Aus 0,4614 g Substanz erhielt ich, nach Glühen mit kohlensaurem Natron und nach Säuerung der Lösung mit Salpetersäure, worauf ich einige Zeit vorsichtig erwärmte: 0,6212 g AgCl + AgBr. Da nach der Cl-Bestimmung 0,4350 g hiervon Chlorsilber sein müssen, so ist der Rest 0,1862 g Bromsilber, was 0,0723 g Br bezw. 17,20 % entspricht.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.PbCl_4.2H_2O$:	Gefunden:
Cl	23,35	23,33 %
PbO	24,45	24,48 „
Aktives Cl	7,78	7,92 „
Br, in dem Alkaloïd enthalten:	17,54	17,20 „
Wasser	3,9	?

Ich untersuchte auch das aus der Verbindung frei gemachte Alkaloïd. Gegenüber Salpetersäure und — in Essigsäure aufgelöst — gegenüber Bromwasserstoff und Brom stellte sich heraus, daß dieses Alkaloïd das unveränderte α-Cinchonidindibromid war.

β-Cinchonidindibromidchlorhydratbleitetrachlorid stellte ich auf die nämliche Weise dar. Dasselbe erschien in Form eines amorphen Niederschlages, welcher beim Stehenlassen nicht kristallinisch wurde. Es ist mir nicht gelungen, das Salz in reinem Zustande darzustellen.

α-Cinchonindibromidchlorhydratbleitetrachlorid,
$C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.PbCl_4.2Aq.$

Diese Verbindung stellte ich auf eben dieselbe Weise dar, wie das α-Cinchonidindibromidsalz, d. h. dadurch, daß ich die Bleitetrachloridlösung nach und nach in ein wenig überschüssiges Cinchonindibromidchlorhydrat goß. Letzteres war in 8 prozent. Salzsäure (6 g in ca. 1500 ccm) aufgelöst. Ich erhielt eine reichliche gelbe amorphe Fällung, welche sich alsbald zu einem geringen schweren, lebhaft gelben Niederschlag zusammenzog. Unter dem Mikroskop untersucht, bestand derselbe jetzt aus konzentrischen Nadeln.

Der Niederschlag wurde auf dieselbe Weise analysiert, wie die α-Cinchonidindibromidverbindung (S. 164.)

Zur Bestimmung von freierem Chlor wurden 0,5588 g in Arbeit genommen. Es wurden 25 ccm Schwefligsäurewasser, entsprechend 18,45 ccm $^1/_{10}$-norm., zugesetzt. Bei der Rücktitrierung wurden 6,3 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung verbraucht: 18,45 − 6,3 = 12,15 ccm $^1/_{10}$-norm. schwefliger Säure verbraucht von dem Chlor = 0,04313 g freierem Chlor = 7,71 %.

Zur Bestimmung des gesamten Chlorgehalts wurden 0,5139 g in Arbeit genommen. Gefunden, Chlorsilber entsprechend, 0,1187 g Cl = 23,1 %.

Zur Bleibestimmung wurden 1,0641 g genommen. Hieraus erhielt ich 0,3502 g Bleisulfat = 0,2577 g PbO = 24,22 % PbO.

1,0246 g verloren beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum 0,0109 g = 1,06 %.

Den gesamten Haloïdgehalt bestimmte ich hier nach Carius' Methode. 0,226 g lieferten 0,3036 g AgBr + AgCl. Da nach der Bestimmung des gesamten Chlorgehalts 0,226 g eine 0,2110 g AgCl entsprechende Chlormenge enthalten, ist folglich das aus der gleichen Stoffmenge erhaltene AgBr: 0,3036 — 0,2110 = 0,0926 g AgBr. Dieses entspricht 0,0394 g Br = 17,43 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.PbCl_4.2Aq.$:	Gefunden:
Wirksames Chlor	7,78	7,71 %
Gesamter Chlorgehalt	23,35	23,10 „
Bleioxyd (PbO)	24,45	24,22 „
Brom im Alkaloïd	17,54	17,43 „.

β-Cinchonindibromidchlorhydratbleitetrachlorid.

Bei Behandlung von β-Cinchonindibromid, welches in Salzsäure gelöst war, mit Bleitetrachlorid auf eben dieselbe Weise wie oben, erhielt ich einen amorphen gelben Niederschlag, welcher beim Stehenlassen nicht kristallinisch wurde und bei der Analyse sich als nicht rein erwies, wenngleich auch hier der Blei- und Chlorgehalt sich wie 1 Atom vom ersteren zu 5 vom letzteren verhielten.

A. Classen und Zahorsky[1]) fanden, daß das von ihnen dargestellte Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat sich mit Bromkalium (bezw. Jodkalium) umsetzte, unter Bildung einer entsprechend zusammengesetzten Brom- (bezw. Jod)-Verbindung.

Als ich das frisch ausgefällte α-Cinchonidindibromidchlorhydratbleitetrachlorid mit einer starken Bromkaliumlösung übergoß, erfuhr es eine augenscheinliche Umsetzung. Es nahm eine stärker gelbe Färbung an — ungefähr jene des Schwefelkadmiums, während die der Chlorverbindung schwefelgelb ist —, und unter dem Mikroskop erschien es als gleichmäßige, an-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 100.

scheinend quadratische, gelbe Blättchen oder Säulen. Das gebildete Produkt zeigte indes dem Wasser gegenüber nicht dasselbe Verhalten wie die Chlorverbindung, welche unter Ausscheidung von Bleiperoxyd sich spaltete. Es ging Blei nur als $PbBr_2$, von freiem Brom nur eine Spur und vom Alkaloïd gar nichts in Lösung. Dieses scheint darauf hinzudeuten, daß die Verbindung, falls sie überhaupt existiert, sich mit Wasser umsetzt unter Bildung des Perbromids des Alkaloïds, welche Verbindung ja auch gelbfarbig ist und unter dem Mikroskop den genannten Kristallen ähnlich aussah.

Ich versuchte, die Verbindung direkt darzustellen, und erhielt durch folgendes Verfahren einen durch und durch kristallinischen Niederschlag, welcher demjenigen ganz ähnlich sah, den ich durch Umsetzung der entsprechenden Chlorverbindung mit dem Bromkalium bekommen hatte.

5 g β-Cinchonidindibromid wurden in 500 ccm 35 prozent. Essigsäure aufgelöst. Die berechnete Menge $PbBr_2$ + etwas mehr als die berechnete Menge Brom wurde ebenfalls in 35 prozent. Essigsäure und in einem reichlichen Überschuß von Bromwasserstoff gelöst, und zu dieser Lösung wurde nun nach und nach die Alkaloïdlösung gesetzt. Bei den vielen Analysen, welche ich von dem gebildeten Produkt vornahm, entsprachen die Brombestimmungen der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.PbBr_4$; der Bleigehalt war aber in den verschiedenen Portionen variierend und immer zu niedrig. Dieses zeigt, daß die Verbindung mit dem Perbromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$ vermischt gewesen ist; denn in dieser Verbindung ist die Brommenge (freies Brom + HBr) ungefähr die gleiche wie in dem erwarteten Bleitetrabromiddoppelsalz, nämlich in ersterer 41,24 %, in letzterem 41,99 %.

In einer auf diese Weise dargestellten Portion fand ich

40,38 % Brom (Bromwasserstoff + wirksames Brom) und
16,81 „ Bleioxyd.

In einer anderen, auf die nämliche Weise dargestellten Portion:

39,3 % Brom,
13,5 „ Bleioxyd.

In einer dritten Portion, welche durch Umsetzung zwischen der Chlorverbindung und einer starken Bromkaliumlösung dargestellt wurde,

40,21 % Brom,
15,76 „ Bleioxyd.

Die für die Verbindung $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.PbBr_4$ berechnete Menge Bleioxyd beträgt 19,5 %.

Manganichloridchlorhydratverbindungen.

Neuman[1]) hat zuerst aus Manganichlorid Kaliumchlorid- und Ammoniumchloriddoppelsalze von der Formel $2RCl.MnCl_3$ dergestellt. Später hat C E. Rice[2]) die nämlichen Verbindungen auf dieselbe Weise dargestellt, nämlich dadurch, daß er zu einer Lösung von Manganperoxyd in konzentrierter Salzsäure das Alkalichlorid setzte. Im Jahre 1900 haben R. J. Meyer und H. Best[3]) diese und andere Verbindungen teils dadurch erhalten, daß sie höhere Manganoxyde in weingeistiger Salzsäure auflösten und danach das chlorwasserstoffsaure Salz der Base hinzusetzten, teils auch durch Anwendung von Eisessig und Permanganat, welches letztere durch entsprechende Erwärmung der Mischung teilweise reduziert wurde, worauf luftförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet und das chlorwasserstoffsaure Salz beigefügt wurde. Nach dem letzteren Verfahren haben die Verfasser sogar Mangantetrachloridchlorkalium und aus dem Filtrat des auskristallisierten Salzes Mangantrichloridpyridinchlorhydrat und die entsprechende Chinolinverbindung dargestellt. Letztere wurde auch direkt aus Calciumpermanganat und Eisessig dargestellt, während sie nicht wie die Pyridinverbindung aus höheren Manganoxyden und weingeistiger Salzsäure sich gewinnen ließ. Diese beiden Verbindungen sind — soviel mir bewußt — die einzigen bisher dargestellten Doppelverbindungen von Manganchlorid mit Chlorhydraten organischer Basen. Nach der Angabe der Verfasser geben beide Verbindungen leicht Chlor ab und werden unter Bildung von Manganochlorid reduziert; namentlich ist die Chinolinverbindung — von der die Verfasser keine Analyse anführen — sehr unbeständig.

Um die entsprechenden Verbindungen der Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde darzustellen, habe ich teils Mangansuperoxydhydrat mit Eisessig angerührt, das in derselben Säure gelöste Alkaloïd hinzugesetzt und dann nach uud nach die berechnete Menge 40 prozent. Salzsäure hinzugetröpfelt, — teils Chlorwasserstoffgas eingeleitet.

---

[1]) Monatshefte Chemie 1894, 489.
[2]) Journ. Chem. Soc. 73, 258 (1898).
[3]) Zeischr. anorg. Chem. 22, 169 (1900).

Nach O. T. Christensens Abhandlung über Manganiverbindungen[1]) war die Annahme nahe gelegt, daß das sicherste Verfahren zur Darstellung dieser, in Eisessig äußerst schwer löslichen Verbindungen darin bestehen würde, das Alkaloïdacetat mit Manganiacetat, beide in Eisessig gelöst, zu vermischen und dann mit Salzsäure zu fällen.

Da diese Annahme sich zu bestätigen schien, indem die von R. J. Meyer und H. Best angegebenen Verfahren aus verschiedenen Gründen kaum anwendbar waren, und da Manganiacetat nach den von O. T. Christensen angegebenen Methoden leicht rein und in größeren Mengen erhältlich ist, so entschloß ich mich, dieses Verfahren ausschließlich zu benutzen. Wenn ich 40 prozent. Salzsäure anwenden konnte, setzte ich diese nach und nach zu den Mischungen von Acetaten in Eisessig und gebrauchte etwas weniger als die berechnete Menge, damit nicht durch einen Überschuß von Salzsäure die Bildung der sehr schwer löslichen Chlorhydrate dieser Alkaloïde verursacht würde. Wenn die Verbindung dadurch hydrolysiert wurde, mußte ich luftförmigen Chlorwasserstoff einleiten, und setzte ich dann die Zuleitung desselben fort, bis der Kolbeninhalt ganz grün geworden war.

Zur Analyse der Verbindungen bediente ich mich folgender Methoden: Die abgewogene Stoffmenge wurde in sehr verdünntem Schwefligsäurewasser aufgelöst. Zu der Lösung setzte ich dann Salpetersäure und ließ sie bis zum nächsten Tag stehen; hierdurch kristallisierte der größte Teil des Alkaloïds als das schwer lösliche Nitrat aus. Filtrat + Auswaschwasser wurde mit kohlensaurem Natron ausgefällt. In dem Niederschlag wurde Mangan bestimmt. Zu beobachten war hierbei, daß die zurückgebliebene Menge des bromhaltigen Alkaloïds die Bildung von ein wenig Manganobromid bewirkte. Der Glühungsrest kann daher nicht einfach gewogen werden, sondern muß nach den gewöhnlichen analytischen Regeln in Salzsäure wieder aufgelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt werden usw.

In dem Filtrat des Alkaloïds und des Manganokarbonats

---

[1]) Kongl. danske Videnskabernes Selskabs Oversigter, 1900, S. 423.

wurde die Salzsäure, nach Übersättigung mit Salpetersäure, durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt.

Die Bestimmung des aktiven Chlors machte Schwierigkeiten. Ich gebrauchte folgendes Verfahren: Die gepulverte, abgewogene Stoffmenge (ca. 0,5 g) wurde in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit einer wässerigen Jodkaliumlösung übergossen. Nach Stehenlassen und Umschütteln wurde wenig Salzsäure und etwas mehr als 1 Vol. Wasser zugesetzt, wodurch die Superjodide in Lösung gingen. Das Jod wurde mit Natriumthiosulfat titriert.

Die gesamte Haloïdmenge (Cl + Brom aus dem Alkaloïd) habe ich nach Carius' Methode bestimmt. Da man durch Subtraktion der vorher separat bestimmten Chlormenge den Bromgehalt finden kann, habe ich hierdurch auch die Alkaloïdmenge ermittelt.

α-Cinchonidindibromidchlorhydratmanganichlorid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.MnCl_3.2Aq.$ (?)

Die Verbindung wurde aus Manganiacetat und α-Cinchonidindibromid, welche beide in Eisessig gelöst waren, durch Fällung mit 40 prozent. Salzsäure gebildet. Der zuerst ausgefällte grüne amorphe Niederschlag wurde bald kristallinisch. Derselbe wurde gleich denselben Tag durch Filtration durch Glaswolle gesammelt. Die Mutterlauge wurde gut abgesogen und der Niederschlag mit Eisessig gewaschen, wonach derselbe auf einer porösen Tonplatte getrocknet wurde. Unter dem Mikroskop erschien er als aus ziemlich großen, grünen Kristallen bestehend. Durch Zugabe von Wasser bräunte sich die Verbindung sogleich unter Ausscheidung höherer Manganoxyde. Beim Zusatz von Jodkalium und Salzsäure schied sich Superjodid aus, welches in Weingeist löslich war, wobei dieser durch das Jod stark gefärbt wurde. Aus 5,5 g Alkaloïd erhielt ich 7,2 g der Verbindung, d. h. beinahe die berechnete Ausbeute.

Bestimmung von wirksamem Chlor. 0,5075 g wurden in Arbeit genommen. Verbraucht 6,4 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ für das durch Jodkalium und Weingeist frei gemachte Jod = 0,02269 g Cl = 4,47 %.

Gesamter Chlorgehalt. I. 0,767 g abgewogen. Hieraus erhielt ich Chlorsilber entsprechend 0,18472 g Cl = 24,08 %. II. 0,7612 g Substanz lieferten Chlorsilber entsprechend 0,4832 g Cl = 24,06 %.

Mangan wurde in derselben Portion bestimmt; gefunden 0,0826 g Mn_3O_4 = 0,0595 g Mn = 7,75 %.

Gesamter Haloïdgehalt. 0,2400 g behandelt nach Carius' Methode. Hieraus erhielt ich 0,362 g AgCl + AgBr. Nach der obigen Bestimmung des Chlors enthalten 0,240 g der Verbindung eine 0,2353 g AgCl entsprechende Chlormenge. Die Differenz zwischen diesen Zahlen, 0,1267 g, vertritt folglich das im Niederschlag enthaltene Bromsilber, entsprechend 0,0539 g Brom = 22,46 %.

Diese untereinander übereinstimmenden Zahlenwerte ergeben zusammen eine zu niedrige Zahl. Die Verbindung scheint demnach wasserhaltig zu sein. Die Zahlen stimmen zu einem Wassergehalt von zwei Molekülen; das Wasser habe ich aber nicht quantitativ bestimmen können, da die Verbindung sehr leicht Chlor abgibt; dieses geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur, und namentlich sehr leicht im Sonnenlicht. Es läßt sich kaum vermeiden, daß während des Trocknens durch die Präparation selbst Chlor verloren geht. Die gefundene Menge aktiven Chlors ist dann auch zu niedrig; da aber bei dieser Bestimmung fast genau ebenso viel fehlt, wie bei der Bestimmung der genannten Chlormenge, möchte ich das auf jodometrischem Wege gefundene Resultat als richtig ansehen.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.MnCl_3.2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Wirksames Chlor	4,90	—	4,47 %
Gesamter Chlorgehalt	24,50	24,08	24,06 „
Brom	22,08	—	22,46 „
Mangan	7,73	—	7,75 „
Wasser	—	—	?

β-Cinchonidindibromidmanganichlorid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.MnCl_3.Aq.$

Das Salz wurde auf dieselbe Weise wie die α-Verbindung dargestellt, nur mit dem Unterschied, daß zur Fällung luftförmiger Chlorwasserstoff benutzt wurde. Das Salz stellt ein grünes Pulver dar, heller als die α-Verbindung. Unter dem Mikroskop erscheint es als grüne, verzweigte oder konzentrisch geordnete Kleinkristalle. Die Verbindung ist noch unbeständiger als die α-Verbindung; sie gibt, namentlich im Licht, sehr leicht Chlor ab.

In der analysierten Probe konnte ich, eingetretener Hindernisse halber, „wirksames Chlor" erst einige Tage, nachdem der Mangan und „gesamte Chlorgehalt" gefunden war, bestimmen. Es war dann nicht wenig von dem freieren Chlor weggegangen.

In 0,9617 g Substanz wurden 0,104 g Mn_3O_4 = 0,0749 g Mn = 7,78 % und Chlorsilber entsprechend 0,2344 g Chlor = 24,37 % gefunden.

In 0,587 g wurden wirksames Chlor, entsprechend 6,8 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung = 0.02414 g Cl = 4,1 % gefunden.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.MnCl_2.2Aq.$:	Gefunden:
Wirksames Chlor	4,9	4,1 %
Gesamter Chlorgehalt	24,50	24,37 „
Mangan	7,73	7,78 „.

Es ergibt sich also, daß die Zahlen für Mangan und gesamten Chlorgehalt mit der Analyse der Verbindung übereinstimmen; aber das Salz ist sehr unbeständig. Selbst wenn es in verschlossenem Glas (mit Glasstöpsel) stehen gelassen wird, gibt es Chlor ab, dessen Geruch, wenn der Stöpsel abgenommen wird, sich stark bemerkbar macht.

Sowohl α- als β-Cinchonindibromid lieferten, in Eisessig aufgelöst, mit Manganiacetat und luftförmigem Chlorwasserstoff grüne Niederschläge. Diese waren amorph und wurden beim Stehenlassen nicht kristallinisch. Beide Niederschläge waren äußerst hygroskopisch und konnten an der Luft nicht getrocknet werden, da sie sogleich zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit zerflossen. Ich mußte sie dann im Exsikkator über Kalk trocknen; hierbei gaben sie aber bedeutende Mengen Chlor ab, so daß ich sie nicht in einigermaßen reinem Zustande erhalten konnte.

Ferrichloridchlorhydratverbindungen.

Doppelsalze von Kaliumchlorid und von Ammoniumchlorid mit Ferrichlorid von der Formel $2RCl.FeCl_3.H_2O$[1]) sind schon längst bekannt. Im Jahre 1894[2]) hat P. T. Walden eine Reihe entsprechender Chloride und Bromide der Alkalimetalle, darunter auch Cäsium und Rubidium, dargestellt. Dieselben hatten insgemein dieselbe Formel wie die von Fritsche dargestellten Ka- und NH_4-Verbindungen; zwei von ihnen: $CsFeCl_4.^1/_2H_2O$ und $NH_4FeBr_4 2H_2O$, hatten jedoch

---

[1]) Fritsche, dies. Journ. [2] 18, 483.

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 331 (1894).

eine andere Zusammensetzung, und entsprachen der von Engel dargestellten Säure $HCl.FeCl_3.2H_2O$.[1]) Dagegen ist, soweit mir bekannt, nur ein Alkaloïdchlorhydratferrichlorid dargestellt worden, nämlich die Chinolinverbindung $C_9H_7N.HCl.FeCl_3$, welche Borsbach[2]) zusammen mit einer Reihe anderer Chinolinverbindungen darstellte.

Als ich zu einer Auflösung der Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde in verdünnter Salzsäure Ferrichlorid und danach tropfenweise 40 prozent. Salzsäure setzte, kam sogleich ein amorpher, gelber Niederschlag zum Vorschein, welcher beim Umschütteln sich wieder auflöste. Ferner bemerkte ich, daß während die Lösung bei den ersten zugesetzten Tropfen Salzsäure eine hellere gelbe Färbung zeigte (wie dies auch bei einer Ferrichloridlösung der Fall ist), sie bei fortgesetztem Zusatz bald eine intensiv gelbe Farbe annahm. Nachdem zu wiederholten Malen Salzsäure zugesetzt und der Niederschlag durch Umschütteln aufgelöst worden war, kam ein Punkt, wo er nicht mehr aufgelöst, sondern in kristallinischer Form ausgeschieden wurde, und dasselbe blieb bei weiterer Säurezugabe der Fall, so daß schließlich fast die gesamte Alkaloïdmenge ausgeschieden war, wenn man dafür Sorge getragen hatte, daß Ferrichlorid in reichlichem Überschusse zugegen war. Als ich das gleiche Verfahren an den Chinaalkaloïden selbst prüfte, stellte sich heraus, daß diese sich auf eben dieselbe Weise verhalten, und überhaupt hat es sich ergeben, daß dies mit sämtlichen von mir geprüften Alkaloïden der Fall ist, so daß es eine den Alkaloïden gemeinsame Reaktion ist, daß ihre Chlorhydrate beim Zugegensein einer genügenden Menge Salzsäure mit Ferrichlorid Doppelsalze bilden. Die meisten dieser Verbindungen sind gelb; einige sind jedoch anders gefärbt. So ist die Strychninverbindung rotbraun, die Morphinverbindung braun, die Brucinverbindung graubraun. Die Löslichkeit ist sehr verschieden: einige, wie die Verbindung des Cocaïns, fällt schon vor Zusatz starker Salzsäure aus, während andere, wie die des Morphins, nur erst bei Einleitung luftförmigen Chlorwasserstoffs ausgefällt werden.

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1708.

[2]) Borsbach, Ber. **23**, 431.

Die Verbindungen der Chinaalkaloïde sind nach der allgemeinen Formel: Alk. $2HCl.FeCl_3$ zusammengesetzt und sind wasserhaltig. Die übrigen entsprechen der Formel: Alk. $HCl, FeCl_3$. Die Zusammensetzung entspricht dann ganz jener der Goldchloriddoppelsalze.

Die entsprechenden Bromverbindungen existieren auch und werden in entsprechender Weise dargestellt. Dieselben sind zumeist schön rote oder rotbraune, kristallinische Salze.

Die Analyse der Salze bietet keinerlei Schwierigkeit. Für die meisten habe ich den Alkaloïdgehalt bestimmt; die Methode ist hier etwas verschieden, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der betreffenden Base usw. Ich konnte stets konstatieren, daß das Alkaloïd unverändert war; dasselbe hatte den gleichen Schmelzpunkt und gab die gewöhnlichen Reaktionen.

Chininchlorhydratferrichlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.FeCl_3.H_2O$.

Eine Auflösung von Chinin in 15 prozent. HCl (10 g Alkaloïd in 50 g) wurde mit ungefähr dem Doppelten der berechneten Menge Ferrichlorid in 50 g Wasser gemischt, und es wurde, sehr langsam und unter Umschütteln, 40 prozent. Salzsäure hinzugetröpfelt, so daß nach jedem Hinzutröpfeln der Niederschlag aufgelöst war. Nachdem diese Behandlung einige Zeit festgesetzt war, fing die Verbindung an auszukristallisieren. Es wurden dann sehr langsam weitere Portionen starker Salzsäure zugesetzt, bis keine Ausscheidung mehr zum Vorschein kam. Der Niederschlag wurde dann auf einem kleinen Filter von gehärtetem Papier gesammelt. Danach wurde der Niederschlag auf dem Trichter, unter kräftigem Absaugen, mit 30 prozent. HCl ausgewaschen (er war darin nur wenig löslich) und schließlich auf einer Platte von porösem Ton getrocknet.

Die Verbindung bildete ein schwefelgelbes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser leicht löslich war. Unter dem Mikroskop erschien dasselbe in gelben, sechsseitigen Säulen.

Salzsäure und Eisen wurden in ein und derselben Portion auf folgende Weise bestimmt: 0,7515 g wurden abgewogen und in Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde mit Ammoniakwasser gefällt, und im Filtrat

wurde die Salzsäure durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Flüssigkeit bestimmt. Gefunden: 0,9375 g AgCl, entsprechend 0,2319 g Cl = 30,85 %.

Der vollständig ausgewaschene Niederschlag von Ferrioxydhydrat und Chinin wurde scharf getrocknet und vorsichtig geglüht (schließlich an der Luft), mit Salpetersäure durchnäßt und aufs neue geglüht. Das gebildete Fe_2O_3 wog 0,1060 g = 14,00 % Fe_2O_3.

In einer anderen Portion, 1,2444 g, wurde der Wassergehalt bei 105° bestimmt. Verlust 0,0345 g = 2,77 % Wasser.

Zu derselben Portion, welche zur Wasserbestimmung verwendet und danach in wenig Wasser aufgelöst war, wurde eine reichliche Menge Natron gesetzt, worauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die Ätherlösung wurde eingetrocknet, und durch das Wägen des bei 100° getrockneten Rückstandes wurde der Chiningehalt bestimmt. Der Rückstand wog 0,701 g = 56,33 % Chinin.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.FeCl_3.H_2O$:	Gefunden:
Chlor	30,73	30,85 %
Fe_2O_3	13,85	14,00 „
Chinin	56,10	56,33 „
Wasser	3,10	2,77 „.

Cinchonidinchlorhydratferrichlorid, $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl, FeCl_3.2Aq.$

Ein gelbes großkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop in gelben schräg abgeschnittenen Säulen erscheinend. Wurde mit 30 prozent. Salzsäure ausgewaschen und überhaupt ganz auf dieselbe Weise behandelt, wie oben bei der Chininverbindung angegeben. Das Salz schien nicht verwittert zu sein, nachdem es eine zeitlang zum Trocknen auf einer porösen Tonplatte gelegen hatte, so daß die Salzsäure gänzlich in diese eingedrungen oder verdunstet war. Das Salz konnte mit Äther ausgewaschen werden, in welchem es nur wenig löslich war.

In 1,0404 g fand ich Salzsäure entsprechend 1,3144 g AgCl = 0,32516 g Cl = 31,25 %, und 0,1470 g Fe_2O_3 = 14,12 %.

In 1,0986 g gefunden bei 105°: 0,0722 g Wasser = 6,57 % und 0,559 g Alkaloïd = 50,9 %. Letzteres wurde auf folgende Weise bestimmt: Das Salz wurde eine zeitlang mit einem reichlichen Überschuß von Ammoniakwasser stehen gelassen, auf dem Filter gesammelt und vollständig ausgewaschen. Der Rückstand, Fe_2O_3 + Alkaloïd, wurde in Soxhlets Apparat mit Weingeist extrahiert, wonach letzterer vorsichtig abgedampft und der Rest gewogen wurde. Hierzu wurde eine kleine Größe addiert, welche durch Eindampfen des ammoniakalischen Filtrates auf ein kleines Volumen, abermaligen Zusatz von Ammoniak, Abfiltrieren,

Auswaschen und Wägen des geringen Niederschlages ermittelt wurde. Unglücklicherweise ging ein wenig verloren, indem das Alkaloïd bei seiner Ausscheidung leicht ein Spritzen veranlaßt. Am besten ist es daher, das Alkaloïd mit Wasser aus der starken weingeistigen Auflösung zu fällen und dann Weingeist und Wasser abzudampfen.

Die Alkaloïdbestimmung wurde auf diese Weise wiederholt.

0,9921 g lieferten 0,5203 g Alkaloïd = 52,43 %.

Das Alkaloïd schmolz bei 203°—204°.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.FeCl_3.2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Fe_2O_3	14,15	—	14,12 %
Cl	31,38	—	31,25 „
Alkaloïd	51,89	50,9	52,43 „
Wasser	6,37	—	6,57 „.

Cinchoninchlorhydratferrichlorid, $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.FeCl_3.H_2O$ (?).

Cinchonin lieferte bei gleicher Behandlung wie Chinin einen gelben kristallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop in Büscheln (oder Fächern) von anscheinend rechtwinkligen Kristallen erschien. Beim Auswaschen mit 30prozent. Salzsäure lösten sich dieselben in ziemlich reichlicher Menge auf; auch in Äther waren sie ziemlich leicht löslich, wobei sie zerflossen und zusammenklebten. Es scheint, als ob sie Kristallwasser enthielten, dabei aber verwitternd wären; denn das auf porösen Tonplatten getrocknete Salz enthielt nur 1,71 % Wasser, während 1 Wassermolekül 3,28 % entspricht.

Das Salz wurde wie die Chininverbindung (siehe oben) analysiert.

Zur Bestimmung von Fe_2O_3 und Chlor wurden 1,061 g in Arbeit genommen. Ich erhielt 1,4111 g AgCl = 0,34908 g Cl = 32,90 % und 0,1601 g Fe_2O_3 = 15,09 %.

Das Alkaloïd wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie bei der Cinchonidinverbindung. In 1,03 g wasserfreiem Salz fand ich 0,5721 g Alkaloïd = 55,54 %.

1,0478 g gaben bei 105° ab: 0,0179 g Wasser, siehe oben. Das Salz sah verwittert aus.

	Berechnet für wasserfreies Salz:	Gefunden in wasserfreiem Salz:
Cl	33,52	33,47 %
Fe_2O_3	15,11	15,26 „
Cinchonin	55,52	55,54 „.

Nach Hesse[1]) kann der Schmelzpunkt des Cinchonins von 236°—252° variieren. Das aus der Verbindung gewonnene Cinchonin schmolz bei 236°—240°.

α-Cinchonidindibromidchlorhydratferrichlorid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl.FeCl_3.2\,Aq.$ (?).

Wurde dargestellt durch Auflösung des Alkaloïds in verdünnter Essigsäure, da das Chlorhydrat sehr schwer löslich ist. Diese Auflösung in Essigsäure ließ sich indes ohne Ausscheidung mit Ferrichloridlösung mischen, und bei portionenweiser Zugabe von 40 prozent. Salzsäure bildete sich jetzt ein starker gelber Niederschlag, bestehend aus langen buschigen Nadeln.

In 0,6489 g wurden gefunden: I. bei 105° 0,0295 g Wasser = 4,54 %, II. 0,6482 g AgCl = 0,1603 g Cl = 24,70 %; berechnet auf wasserfreie Substanz 25,87 % Cl, — und III. 0,0742 g Fe_2O_3 = 11,43 %; berechnet auf wasserfreie Substanz 11,97 % Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{19}H_{23}Br_2N_2O.2HCl.FeCl_3$ (wasserfrei):	
Cl	25,74 %
Fe_2O_3	11,60 „
2 Mol. Wasser	4,96 „
Gefunden (in wasserfreier Substanz):	
Cl	25,87 %
Fe_2O_3	11,97 „
2 Mol. Wasser	4,54 „.

Strychninchlorhydratferrichlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl.FeCl_3$.

Man verfuhr auf die beim Chinin beschriebene Weise, nur mußte erwärmt werden, um das Strychnin aufgelöst zu erhalten (10 g in 50 ccm 15 prozent. Salzsäure und 50 g Wasser). Nach dem Zusatz des Ferrichlorids (20 g wasserhaltigen Salzes) nahm die Lösung eine dunkelbraune Farbe an. Bei langsamer Zugabe von 40 prozent. Salzsäure bildete sich ein amorpher Niederschlag, welcher beim Umschütteln in Lösung ging und schließlich einem schweren, rotbraunen, kristallinischen Niederschlag Platz machte. Die darüber stehende Flüssigkeit erschien jetzt nur schwach gefärbt.

Unter dem Mikroskop erwies sich der Niederschlag als aus gelbbraunen Kristallen bestehend; dieselben waren oft hexagonal, zum guten Teil Zwillingskristalle.

[1]) Ann. Chem. **205**, 213.

1,0355 g lieferten 1,1148 g AgCl = 0,2758 g Cl = 26,63 % und 0,1557 g Fe_2O_3 = 15,03 %.

1,079 g verloren bei 105° 2 mg. Der Stoff ist also wasserfrei. In derselben Gewichtsmenge fand ich durch das bei der Cinchonidinverbindung beschriebene Verfahren 0,4371 g Alkaloïd = 62,78 %.

	Ber. für $C_{21}H_{22}N_2O_4.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl	26,64	26,63 %
Fe_2O_3	15,02	15,03 „
Strychnin	62,66	62,78 „.

Das Alkaloïd schmolz bei 265°—267° und ist demnach unverändertes Strychnin, dessen Schmelzp. 268° ist.

Brucinchlorhydratferrichlorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4.HCl.FeCl_3.2\,Aq.?$.

Als einer salzsauren Auflösung des Alkaloïds eine starke Ferrichloridlösung zugesetzt wurde, färbte sich die Flüssigkeit schwarzgrün. Bei Zugabe von Salzsäure wurde ein gelblicher, amorpher Niederschlag ausgefällt; bei schwacher Erwärmung der Flüssigkeit ging dieser aber nach Stehenlassen in einen schwereren graubraunen Niederschlag über, welcher bald — im Gegensatz zu dem amorphen, voluminösen Niederschlag — sich zu Boden setzte und jedenfalls teilweise kristallinisch war (Sphärokristalle).

1,0341 g verloren bei 105° 0,0597 g = 5,77 %.

Diese 1,0341 g lieferten Chlorsilber, entsprechend 0,23585 g Cl = 22,80 % und 0,1352 g Fe_2O_3 = 13,07 %.

2 Mol. Wasser entsprechen einem Verlust von 5,72 %. Der Stoff war aber zweifelsohne nicht ganz rein; denn wenn der wässerigen Lösung überschüssiges Ammoniakwasser zugesetzt wurde, nahm das Filtrat eine gelbe Färbung an. Die gefundenen Mengen von Fe_2O_3 und von Cl sind beide ein wenig zu hoch.

	Ber. für $C_{23}H_{26}N_2O_4.HCl.FeCl_3.2\,Aq.$:	Gefunden:
Cl	22,57	22,80 %
Fe_2O_3	12,72	13,07 „
Wasser	5,72	5,77 „.

Cocaïnchlorhydratferrichlorid, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.FeCl_3$.

Als eine starke Auflösung des Alkaloïds in verdünnter Salzsäure mit Ferrichlorid vermischt wurde, zeigte sich bereits vor Zusatz starker Salzsäure ein Niederschlag. Dieser Nieder-

schlag löste sich durch Zugabe der nötigen Menge Wasser auf; sodann wurde 40 prozent. Salzsäure beigefügt, wodurch die Verbindung sich sogleich in kristallinischer Form ausschied. Nach Absaugen der Mutterlauge und nach Auswaschen mit 30 prozent. Salzsäure wurde das Salz auf einer porösen Tonplatte getrocknet. Es stellte dann ein hell schwefelgelbes, kristallinisches Pulver dar, welches unter dem Mikroskop in langen, dünnen, stumpf zugespitzten Kristallen erschien.

Ferrioxyd und Chlor wurden in gewöhnlicher Weise, das Alkaloïd durch Ausschütteln mit Äther nach Zugabe von Natron bestimmt Das Alkaloïd wurde in trockenem Luftstrom bei ca. 50° getrocknet.

Beim Trocknen bei 105° gab 1 g der Verbindung nur ein paar Milligramm ab; der Körper ist also wasserfrei.

1,0126 g lieferten 1,1551 g AgCl = 0,2857 g Cl = 28,11 %.
1,0126 g lieferten 0,1633 g Fe_2O_3 = 16,10 %.
0,8363 g lieferten 0,5061 g Cocaïn = 60,6 %.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cocaïn	60,36	60,6 %
Fe_2O_3	15,94	16,10 „
Cl	28,26	28,11 „

Das aus dem verwendeten Chlorhydrat dargestellte Alkaloïd schmolz bei 95°—96°. Das aus dem Ferrichloriddoppelsalz isolierte Alkaloïd zeigte denselben Schmelzpunkt.

Morphinchlorhydratferrichlorid, $C_{17}H_{19}NO_3.HCl.FeCl_3.H_2O$.

Als einer gesättigten wässerigen Lösung von Morphinchlorhydrat eine starke Ferrichloridlösung und danach Salzsäure zugesetzt wurden, kam kein Niederschlag zum Vorschein; nur verschwand die blaugrüne Farbe der Mischung, indem sie in eine gelbe überging. Als ich dagegen das Morphin in Essigsäure auflöste — was eine viel stärkere Lösung lieferte, — dann mit einer starken Auflösung von ungefähr dem Doppelten der berechneten Menge Ferrichlorid mischte und dann Chlorwasserstoffgas einleitete, wurde ein brauner, teeriger Niederschlag erzeugt. Während der Chlorwasserstoffzuleitung wurde die Flüssigkeit in kaltem Wasser abgekühlt, hatte jedoch oft eine Temperatur von 40°—50°, bei welcher der Niederschlag bald kristallinisch zu werden anfing. Derselbe wurde,

nach Absaugen der Mutterlauge, mit höchst konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet.

Nach dem Trocknen bildete der Niederschlag ein braunes kristallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop in buschigen, braunen Nadeln erschien.

1,0456 g gaben beim Stehenlassen über Schwefelsäure 0,0456 g = 4,36 % Wasser ab.

In 1,0028 g wurden Chlorwasserstoff und Ferrioxyd bestimmt.

Gefunden: Chlorsilber entsprechend 0,28295 g Chlor = 28,22 % und 0,1597 g Ferrioxyd = 15,93 %.

	Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3.HCl.FeCl_3.H_2O$:	Gefunden:
Chlor	28,28	28,22 %
Ferrioxyd	15,94	15,93 „
Wasser	3,58	4,36 „.

Die Wasserbestimmung ist allerdings zu hoch, es sei nun, daß das Salz ein wenig Feuchtigkeit enthalten hat, oder daß beim Trocknen ein wenig Chlorwasserstoff verloren gegangen ist. Beim Ausrechnen des Chlorwasserstoff- und des Ferrioxydgehalts für wasserfreies Salz erhält man 29,50 % bezw. 16,65 %, während die Theorie 29,34 % Chlor und 16,53 % Ferrioxyd ergibt.

Wenn man bei der Ausführung der Analyse die verdünnte wäßrige Auflösung in der Wärme mit Ammoniak fällt, so ist das Filtrat stark braun gefärbt, trübe und enthält den größten Teil des Eisens und des Morphins. Löst man dagegen in ganz wenig Wasser auf, so kristallisiert ein großer Teil des Morphins als Chlorhydrat aus, und die abfiltrierte Lösung läßt sich nun mit kohlensaurem Natron fällen, so daß das Filtrat nur ganz schwach gefärbt wird. Letzteres wurde nun mit reichlichem Überschuß von Karbonat eingedampft und schwach geglüht. Es wurde mit Wasser angelaugt, und, nachdem die Lösung mit dem Chlorwasserstoff des umkristallisierten, für sich gefällten Morphinsalzes gemischt war wurde das Chlor durch Silbernitrat bestimmt. Das Eisen wurde in den durch obige Fällungen erzeugten Niederschlägen durch Glühen, Auflösung in Salzsäure, Fällung mit Ammoniak usw. bestimmt.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und nimmt dabei eine blaue Farbe an. Die bekannte Reaktion auf Morphin, dessen Salzauflösungen durch ein wenig Ferrichlorid blau gefärbt werden, scheint demnach auf der Bildung von Morphinchlorhydratferrichlorid zu beruhen. Wie oben erwähnt, wurde die Verbindung durch ein wenig Wasser gespalten, wobei Chlorhydrat auskristallisierte, während eine geringere Menge davon zusammen mit dem gesamten Ferrichlorid in Lösung ging. Das ausgeschiedene Salz entsprach in jeder Beziehung dem Morphinchlorhydrat. Es zeigte sämtliche

Reaktionen des Morphins, sah unter dem Mikroskop vollkommen dem Morphin ähnlich, und als das entsprechende Alkaloïd durch Fällung mit Ammoniak und wenig Äther dargestellt wurde, erhielt ich Kristalle, welche das Aussehen des Morphins hatten und beim Erhitzen das gleiche Verhalten zeigten wie dieses. Dieselben bräunten sich bei einer Temperatur über 200° und schienen um 240° ihren Schmelzpunkt zu haben.

Coffeïnchlorhydratferrichlorid, $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.FeCl_3.H_2O$.

Wurde auf dieselbe Weise wie die vorigen dargestellt. Der Niederschlag wurde bald vollständig kristallinisch und erschien unter dem Mikroskop in sechsseitigen kurzen Kristallen.

1,0527 g lieferten 1,4844 g AgCl = 0,3672 g Cl = 34,88 % und 0,2059 g Fe_2O_3 = 19,56 %.

1,0179 g gaben bei 105° 0,0436 g = 4,28 % Wasser ab.

Die Verbindung wurde durch Ausrühren mit Wasser und überschüssigem $BaCO_3$ zerlegt, und nach Eintrocknen wurde in Soxhlets Apparat mit Chloroform extrahiert. Nach Verdampfen des Chloroforms und nach Erhitzen auf 100° wog der Rückstand (der zur Wasserbestimmung verwendeten Portion) 0,4913 g = 48,26 %. Daß dieses Resultat zu hoch ist, wird auf den Umstand zurückzuführen sein, daß das Coffeïn nicht rein war; denn es löste sich in kochendem Wasser nicht klar auf, sondern lieferte eine sehr trübe Lösung, welche sich nicht filtrieren ließ. Die Flüssigkeit klärte sich mit Salzsäure nicht und enthielt weder Baryt noch Salzsäure. Die Trübung dürfte wohl durch ein wenig $BaSO_4$, gebildet aus Gips von der Filterhaube, und durch $BaCl_2$ bewirkt sein. Der Fehler ist jedoch kein sehr erheblicher.

Die Coffeïnbestimmung wurde durch Eintrocknen mit Kalkmilch und Extraktion in Soxhlets Apparat mit Chloroform wiederholt. 1,0046 g wurden in Arbeit genommen. Hierin gefunden: 0,4735 g Coffeïn = 47,13 %. Das Alkaloïd schmolz bei 235°.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.FeCl_3.H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Cl	34,55	34,88	34,86 %
Fe_2O_3	19,46	—	19,56 „
Coffeïn	47,20	48,26	47,13 „
Wasser	4,38	—	4,28 „

Pyridinchlorhydratferrichlorid, $C_5H_5N.HCl.FeCl_3$.

Wurde aus Pyridin (Kahlbaum) dargestellt, welches (laut Angabe) höhere Homologe enthielt. Die Resultate zeigen denn auch, daß die gefundenen Gehalte sowohl an Eisen als Chlor ein wenig zu niedrig sind; dieselben stimmen jedoch gegenseitig mit der Formel überein, indem für jedes Atom Eisen genau 4 Mol. HCl vorhanden sind.

Das Salz wurde auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden Verbindungen dargestellt, nur mit dem Unterschied, daß zuletzt HCl-Gas eingeleitet wurde. Es bildete einen lebhaft gelben Niederschlag, bestehend aus vierseitigen zugespitzten Prismen. Erst beim Stehenlassen wurde derselbe vollständig kristallinisch.

0,8124 g lieferten 0,2209 g Fe_2O_3 = 27,19 %.
0,8124 g lieferten 1,5869 g AgCl = 0,3925 g Cl = 48,31 %.
0,9763 g verloren bei 105° 0,0251 g an Gewicht = 2,57 %; das Salz schmolz bei dieser Temperatur, erstarrte aber nach Abkühlung wieder zu einer gelben kristallinischen Masse.

	Berechnet für wasserfreies Salz $C_5H_5N.HCl.FeCl_3$:	Gefunden, umgerechnet auf wasserfreies Salz:
Fe_2O_3	28,77	27,91 %
Cl	51,08	49,58 „.

Aus

$$\frac{Cl_4}{^1/_2\,Fe_2O_3} = \frac{49{,}58}{x}$$

erhält man $x = 27{,}93$. Die Zahlen stimmen also zu einander.

Chinolinchlorhydratferrichlorid, $C_9H_7N.HCl.FeCl_3$.

Beim Mischen von Chinolin, aufgelöst in verdünnter Salzsäure, mit überschüssiger Ferrichloridlösung, und bei Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde ein starker gelber, kristallinischer Niederschlag gefällt, welcher unter dem Mikroskop in langen zugespitzten Säulen erschien und in Wasser sehr leicht löslich war.

0,8838 g lieferten 0,2145 g Fe_2O_3 = 24,27 % und 0,8838 g lieferten 1,5348 g AgCl = 0,3797 g Cl = 42,96 %.

1,0384 g gaben bei 105° ab: 0,012 g = 1,15 %. Die Verbindung nahm hierbei eine braune Farbe an. Ein Molekül Wasser würde einem Verlust von 5,2 % entsprechen. 1,7998 g wurden in den Exsikkator gestellt und über Schwefelsäure im Vakuum stehen gelassen. Der im Laufe von 2 Wochen erlittene Verlust betrug 0,014 g = 0,77 %.

	Berechnet für wasserfreies Salz:	Gefunden, berechnet für wasserfreies Salz (Stehenlassen über Schwefelsäure):
Cl	43,23	43,29 %
Fe_2O_3	24,39	24,45 „ .

Beim Trocknen im Vakuum bräunte sich die Verbindung nicht, wie dies beim Trocknen unter Erwärmung der Fall war. Sie behielt ihre Neigung zum Zusammenkleben oder -sintern.

Es scheint demnach die allgemeine Regel aufgestellt werden zu können, daß die Chlorhydrate der Alkaloïde mit Ferrichlorid in Salzsäure schwer lösliche Doppelsalze bilden. Da diese Verbindungen gewöhnlich bei einem Wärmegrad von 100° von ihrem Wasser befreit werden können und man sie meist ohne Schwierigkeit rein und kristallinisch erhält, so ließen sie sich etwa zur Bestimmung der Äquivalentzahl der Alkaloïde anwenden. Sie scheinen hierzu geeignet zu sein, weil sowohl Chlor als Eisen (letzteres durch Titrierung bestimmt) genau und in geringen Mengen bestimmt werden können, aber auch noch aus dem Grunde, weil das Alkaloïd selbst leicht isoliert und durch Extraktion in Soxhlets Apparat, mit Äther, Chloroform oder Weingeist, direkt bestimmt werden kann.

Ferribromidbromhydratverbindungen.

Diese scheinen auch für die meisten Alkaloïde zu existieren. Wenn das Bromhydrat des Alkaloïds in Wasser aufgelöst und nach und nach unter Umschütteln eine entsprechend starke Auflösung von Ferribromid zugesetzt wird, so ist das Verhältnis hier oft ein ähnliches, wie bei den Chlorverbindungen: es zeigt sich — sei es bereits beim Zusatz des Ferribromids oder erst nach weiterer Zugabe von Bromwasserstoff — ein amorpher Niederschlag, welcher beim Umschütteln in Lösung geht, um später in kristallinischer Form ausgefällt zu werden. Die Verbindungen sind zumeist rot oder braun. Sie sind indes viel unbeständiger, als die Chlorverbindungen.

Meistens sind sie in Wasser äußerst leicht löslich und auch in verdünnter Bromwasserstoffsäure leicht löslich; die wässerige Auflösung erfährt aber augenblicklich oder jedenfalls sehr bald eine Veränderung; es bilden sich bedeutende Mengen Ferrobromid, und oft scheidet sich ein Superbromid oder ein Bromhydrat aus dem bromierten Alkaloïd aus.

Infolgedessen konnten diese Verbindungen nur ausnahmsweise in reinem Zustande gewonnen werden. Am öftersten mußte ich, nach möglichst vollständiger Abtrennung der Mutterlauge durch kräftiges Absaugen, mich darauf beschränken, mit starker Bromwasserstoffsäure ganz wenig auszuwaschen, dann den Niederschlag auf einer porösen Tonplatte trocknen zu lassen, und schließlich mit reinem, weingeistfreiem Äther auszuwaschen. Die bei allen folgenden Bestimmungen verwendete Ferribromidlösung stellte ich in der Weise her, daß ich zuerst eine starke Ferrobromidlösung bereitete und deren Stärke bestimmte, dann die berechnete Menge Brom beifügte und schließlich die Lösung dermaßen verdünnte, daß sie 1 Teil Eisen in je 10 ccm enthielt.

Cinchonidinbromhydratferribromid, $C_{19}H_{22}N_2O.2HBr.FeBr_3.2Aq.$

Cinchonidin wurde in einem Überschuß von verdünnter Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Der Lösung wurde nach und nach unter Umschütteln die berechnete Menge Ferribromidlösung und danach in derselben Weise starker Bromwasserstoff zugesetzt. Hierdurch schied sich die Verbindung sogleich als ein orangeroter, kristallinischer Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle eine bernsteingelbe Farbe und sahen in der Form ganz dem entsprechenden Chlorid ähnlich (siehe S. 176).

0,7842 g wurden mit 10 prozent. Ammoniakwasser übergossen, und nach etwa einstündiger Digestion wurde filtriert.

Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glühungsrückstand wurde mit Salpetersäure durchfeuchtet und von neuem geglüht. Der Rückstand wog dann 0,077 = 9,82 % Fe_2O_3.

Im Filtrat wurde Brom, nach Übersättigung mit Salpetersäure, durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,3867 g Br = 49,31 %.

1,0058 g verloren bei 110° 0,0493 g = 4,9 %.

Diese Zahlen, die gegenseitig stimmen, sind zu niedrig, weil das Alkaloïd eine Spur von Brom aufgenommen hatte.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.2HBr.FeBr_3.2H_2O$:	Gefunden:
Fe_2O_3	10,10	9,82 %
Br	50,76	49,31 „
Wasser	4,56	4,9 „.

Die Cinchoninverbindung wurde amorph ausgefällt, wurde aber nach 24 stündigem Stehenlassen kristallinisch. Gleich wie die Cinchonidinverbindung stellte sie ein schön rotes Pulver dar und zeigte unter dem Mikroskop ein ganz gleichmäßiges Aussehen: kleine, bernsteingelbe Säulen. Die Analyse ergab indes sowohl von Br als von Fe einen geringeren Gehalt als berechnet (47,9 % Br — 8,53 % Fe_2O_3). Bei näherer Untersuchung zeigte es sich dann, daß Br in das Alkaloïd eingetreten war.

Die Chininverbindung, ein schön roter Niederschlag, war amorph. Selbst bei langem Stehenlassen wurde sie nicht kristallinisch.

Die entsprechenden Verbindungen der bromierten China-alkaloïde konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten, weil die Bromhydrate dieser Alkaloïde so schwer löslich sind, daß sie mit ausgefällt werden. Die Verbindungen zeigten übrigens dasselbe Aussehen, wie jene der China-Alkaloïde.

Coffeïnbromhydratferribromid, $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.FeBr_3.H_2O$.

Schied sich erst nach Zugabe einer größeren Menge konzentrierter Bromwasserstoffsäure aus den vermischten Auflösungen des Alkaloïdsalzes und des Ferribromids ab. Die Kristalle wurden mit ca. 48 prozent. Bromwasserstoffsäure und, nach Trocknen auf einer Tonplatte, mit Äther ausgewaschen. Dieselben erschienen als ein rotbraunes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop in rotbraunen Kristallgruppen.

0,8659 g wurden mit Ammoniakwasser behandelt. In dem Niederschlag wurde gefunden: 0,1165 g Fe_2O_3 = 13,45 %, im Filtrat wurde das Brom durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Flüssigkeit bestimmt. Es wurde Bromsilber gefunden, entsprechend 0,4656 g Br = 53,73 %.

0,9275 g verloren bei 110° 0,025 g = 2,7 % Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.FeBr_3:H_2O$:	Gefunden:
Fe_2O_3	13,58	13,45 %
Br	54,33	53,73 „
Wasser	3,05	2,7 „.

Chinolinbromhydratferribromid, $C_9H_7N.HBr.FeBr_3$.

Wurde dargestellt durch Mischung der Bestandteile in dem berechneten Verhältnisse und durch darauf folgende Zugabe von Bromwasserstoff. Das Salz schied sich dann sogleich aus in Form eines dunkelbraunen kristallinischen Niederschlages, der unter dem Mikroskop in rotbraunen, meistens sechsseitigen Kristallen erschien.

0,6681 g lieferten bei Behandlung mit Ammoniakwasser usw., wie oben S. 185 angegeben, 0,1069 g Fe_2O_3 und Bromsilber, entsprechend 0,4197 g Brom.

	Berechnet für $C_9H_7N.HBr.FeBr_3$:	Gefunden:
Fe_2O_3	15,81	16,00 %
Br	63,24	62,83 „.

Es sei mir gestattet, der Direktion des Carlsberg-Fonds meinen herzlichen Dank auszudrücken für die Unterstützung, welche sie mir zur Förderung meiner Arbeit zu Teil werden ließ.

Kopenhagen, Pharm. Lehranstalt.

A. Christensen.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXVIII. Zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitramidodiphenylamin;

von

R. von Walther und **A. Kessler.**

Zu interessanten Vertretern der stickstoffhaltigen aromatischen Orthokondensationsprodukte zählen die Benzimidazole; sie haben bis in die neueste Zeit hinein eine erfolgreiche Bearbeitung gefunden. Als vorteilhaftes, leicht zugängliches Ausgangsmaterial hatten wir in einer kurzen Mitteilung das p-Nitro-o-Amidodiphenylamin angesprochen, welches vorher nur sporadisch zur Gewinnung von Benzimidazolen herangezogen worden war.[1])

Diese frühere kurze Notiz möge nunmehr durch folgende Beobachtungen und Erweiterungen die nötige Ergänzung finden.[2])

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche bildete das 2,4-Dinitrodiphenylamin, welches durch Umsetzung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol mit Anilin in bekannter einfacher Weise gewonnen wird. Die partielle Reduktion desselben kann entweder mit Schwefelammon oder auch vorteilhaft mit Natriumsulfid erzielt werden.[3]) Wir arbeiteten nach dem Vorschlag von Nietzki mit Ammonssulfid und konnten dabei einige neue Beobachtungen erzielen.

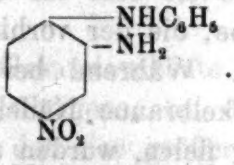
---

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 40 (1903).

[2]) Siehe hierzu A. Kessler, Dissertation 1904. Die Versuche wurden zum größten Teil im org.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Dresden durchgeführt; beendet wurde die Arbeit im chem. Institut des Herrn Prof. O. Fischer-Erlangen.

[3]) A. Reissert u. G. Goll, Ber. **38**, 90 (1905). Diese Autoren arbeiteten gleichzeitig mit uns auf demselben Gebiet, wovon wir nach Publikation unserer ersten Abhandlung durch eine freundliche Privatmitteilung Kenntnis erhielten.

p-Nitro-o-Amidodiphenylamin,



Die orthoständige Nitrogruppe des Dinitrodiphenylamins wurde in alkoholischer Suspension mit Schwefelammon reduziert. Nietzki[1]) nahm 50 g des Dinitrokörpers, 50 g konzentrierten Ammoniak und leitete in das erwärmte Gemisch Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Das Endzeichen der Reaktion ist eine vollkommene Lösung des Ausgangsmaterials.

Nach unseren eigenen Beobachtungen jedoch blieb bei den nach dieser Vorschrift gemachten größeren Ansätzen auch nach vielstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff stets ein nicht unbeträchtlicher Rückstand, der auf den ersten Blick infolge der haftenden roten Mutterlauge wohl für unverändertes Dinitrodiphenylamin gehalten werden konnte. Wurde das Ungelöste aber scharf abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen, so blieben auf dem Filter intensiv gelbe derbe Nadeln, die offenbar beim Abkühlen nach vollendeter Reaktion, die das Gemisch auf 50°—60° erwärmte, ausgefallen waren. Sie zeigten, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 130° bis 131°, und eine Analyse bewies, daß die orthoständige Nitrogruppe zu NH_2 reduziert war.

I. 0,1042 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 14° und 751 mm Druck.
II. 0,1106 g Substanz gaben 0,0488 g H_2O.
III. 0,1195 g Substanz gaben 0,2741 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 62,81	—	—	62,56 %
H = 4,83	—	4,93	5,00 „
N = 18,37	18,52	—	— „.

Aus der Mutterlauge wurde dann der Rest des Reaktionsproduktes gefällt. Nietzki erhielt hierbei rote Nadeln vom Schmelzp. 124°[2]), während das wassergefällte Nitramidodiphenylamin bei uns gleichfalls den Schmelzp. 130°—131°

[1]) Ber. 28, 2971. [2]) Daselbst.

zeigte. Was die Farbe des so erhaltenen Reduktionsproduktes anbetrifft, so schwankte sie sehr im Gegensatz zu der ausgesprochen gelben Farbe, die der vorhin erwähnte Rückstand ohne Ausnahme zeigte. Während bei den ersten kleineren Ansätzen rote bis dunkelbraune Nädelchen auf Zusatz von Wasser aus der Lösung fielen, wurden später gelbe bis braungelbe Körper erhalten, die ihre Nuancen auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol nicht wesentlich einbüßten. Dagegen zeigten sie alle den gleichen, vorhin angegebenen Schmelzpunkt. Offenbar wurden die von Gelb abweichenden Farben durch Spuren einer Verunreinigung hervorgerufen. Daß aber Gelb die charakteristische Farbe des Nitramidodiphenylamins ist, machen noch weitere Beobachtungen sehr wahrscheinlich.

Um von allen wassergefällten Modifikationen eine einheitlich gefärbte Form zu bekommen, brauchte man sie nur Kristallwasser binden zu lassen (vgl. unten), sie zeigten dann ausnahmslos ziegelrote Nadeln. Entzog man ihnen das Kristallwasser, so resultierten stets gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 130°—131°.

Ein zweites Mittel, gegen das sich alle gleich verhielten, war das Kochen mit Benzol. Die heiße Lösung ließ beim Erkalten immer schillernde rote Nadeln fallen, die aber nach längerem Stehen in der Lösung selbst, schneller auf dem Tonteller oder gar auf dem Wässerbade gelb wurden. Wegen der großen Unbeständigkeit des so rot erhaltenen Körpers konnte die Ursache der Färbung nicht festgelegt werden. (Vielleicht handelte es sich um lockere Bindung von Kristallbenzol).[1])

Eine Analyse des auf letzterem Wege erhaltenen gelben Körpers, der gleichfalls bei 130° schmolz, gab folgende Resultate.

0,0956 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 11° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
N = 18,37	18,33 %.

[1]) Dasselbe Verhalten zeigte das Nitroamidophenylamin gegen Toluol und Xylol.

So dürfte das p-Nitro-o-Amidodiphenylamin physikalisch als gelbe Nadeln vom Schmelzp. 130°—131° zu charakterisieren zu sein.

Im Interesse der Gesamtausbeute an Nitramidodiphenylamin empfahl es sich übrigens, bei den Reduktionsansätzen daraufhin zu arbeiten, daß der größere Teil des Reaktionsproduktes nach der Reaktion ohne Verdünnen mit Wasser fiel. Das wurde durch eine geringere Anwendung von Alkohol und durch erhöhte Zugabe von konzentriertem Ammoniak erreicht.

Aus einer großen Reihe von diesbezüglichen Versuchen seien nur zwei erwähnt, deren einer den Nietzkischen Angaben entspricht, während der andere ein Optimum an Ausbeute lieferte.

I. 50 g Dinitrodiphenylamin gaben mit 50 g konzentriertem NH_3 und 500 g Alkohol nach dem Sättigen mit H_2S an Nitramidodiphenylamin

a) 11 g Rückstand
b) 22 g durch Wasserfällung } zusammen 33 g.

II. 50 g Dinitrodiphenylamin gaben mit 100 g NH_3 und 300 g Alkohol nach dem Sättigen mit H_2S

a) 30 g Rückstand
b) 11 g durch Wasserfällung } zusammen 41 g.

p-Nitro-o-Aminodiphenylamin + 1 H_2O.

Das Nitramidodiphenylamin bildet gemäß seinem schwachbasischen Charakter mit Säuren leicht zersetzliche Salze. Mit Salzsäure gab es ein gelbes Chlorhydrat[1]), das sich aus absolutem Alkohol umkristallisieren ließ und bei 198° schmolz. Enthielt der Weingeist aber nur wenig Wasser, so fiel nach dem Erkalten ein roter Körper: das Chlorhydrat hatte sich zersetzt, lieferte aber die Base kristallwasserhaltig zurück. Die roten Nadeln wurden bei ca. 60° gelb unter Abgabe ihres Kristallwassers und schmolzen dann bei 130°—131°. Wie an der Luft, so wurde vom Nitramidodiphenylamin auch beim Erhitzen mit Wasser, ohne daß es sich darin löste, das Kristallwasser abgegeben.

0,6170 g Substanz verloren auf dem Wasserbade 0,0440 g an Gewicht.

---

[1]) Zincke und Petermann, Ann. Chem. **313**, 261.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2 + 1H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}28$	7,13 %.

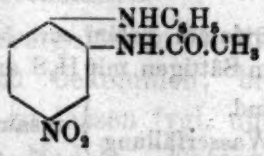
Aber noch auf anderem Wege wurde von Nitramidodiphenylamin Kristallwasser gebunden. Versetzte man seine heiße alkoholische Lösung mit Wasser, so fiel beim Erkalten der Körper gleichfalls in roten Nadeln und zeigte so durch seine Farbe die Aufnahme von H_2O an.

Auch hier wurde der Gewichtsverlust auf dem Wasserbade bestimmt.

0,4851 g Substanz verloren 0,0342 g.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2 + 1H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}28$	7,05 %.

p-Nitro-o-Aminoacetyldiphenylamin,



Wurde das Nitramidodiphenylamin in einer Schale mit Essigsäureanhydrid gedeckt, so ging es unter Erwärmung in Lösung, aus der alsbald gelbe Nadeln anschossen.

Auch in alkoholischer Lösung wirkte das Anhydrid acetylierend, wenn man sie kurze Zeit erhitzte. Das Acetylaminonitrodiphenylamin zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe, leuchtende Nadeln, die den Schmelzpunkt 164° hatten, wie ihn Nietzki[1]), der den Körper nur flüchtig und ohne Analyse erwähnt, bestimmte.

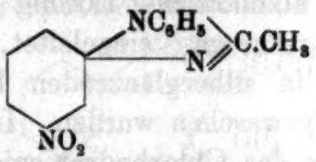
In kalten Säuren war das Acetylderivat nicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure jedoch nahm es mit tief violetter Farbe leicht auf.

I. 0,1236 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 13° und 762 mm Druck
II. 0,1157 g Substanz gaben 0,2625 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 61,92	—	61,88 %
H = 4,83	—	5,10 „
N = 15,52	15,72	— „.

[1]) Ber. 28, 2973; Zincke, Ann. Chem. 313, 262, gibt den Schmelzpunkt 173°—174° an.

N'-Phenyl-μ-Methyl-m-Nitrobenzimidazol,



Wurde das Nitramidodiphenylamin in alkoholischer Lösung 2 Stunden lang mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid am Steigrohr erhitzt, so fällte Wasser aus der Lösung gelbliche Nadeln, die jedoch nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle fast farblos wurden und den Schmelzp. 170° zeigten.

In verdünnten Säuren war der Körper leicht löslich, in Alkalien auch heiß nur schwer. Es hatte sich direkt das N'-Phenyl-μ-Methyl-m-Nitrobenzimidazol gebildet, das freilich wohl noch Spuren des intermediär gebildeten Acetylproduktes enthielt, denn die Analyse gab etwas niedrige Werte, und Schwefelsäure löste es nicht ganz farblos, sondern mit einem schwachen Stich ins Violette.

I. 0,1124 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 14° und 755 mm Druck.
II. 0,1114 g Substanz gaben 0,2689 g CO_2 und 0,051 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 66,34	—	65,83 %
H = 4,38	—	5,03 „
N = 14,63	16,12	— „.

Ein reines Benzimidazol erhielt man durch Behandeln des Nitraminoacetyldiphenylamins mit Salzsäure.

Bei längerem Kochen mit mäßig verdünnter Chlorwasserstoffsäure ging die Acetylverbindung allmählich in Lösung unter schließlicher Entfärbung der Salzsäure. Ammoniak fällte aus der kalten Lösung die freie Base in weißen, wenig verschmierten Nädelchen, die nach dem Reinigen mit Alkohol bei 170°—171° schmolzen. Durch das Kochen mit Salzsäure wurde also ein Molekül Wasser abgespalten, und es trat ein Ringschluß ein.

0,1213 g Substanz gaben 0,2950 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 66,34	66,33 %
H = 4,38	4,70 „.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Chlorhydrat dargestellt. In die alkoholische Lösung des Benzimidazols wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sich das salzsaure Salz bald in silberglänzenden Blättchen abschied, die gut mit Alkohol gewaschen wurden. In Wasser und verdünnter Salzsäure war das Chlorhydrat spielend leicht löslich. Schmelzp. 228°.

0,2153 g Substanz gaben 0,1045 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2.HCl$:	Gefunden:
Cl = 12,21	12,05 %

Das Platindoppelsalz wurde in der Art dargestellt, daß die salzsaure Lösung des Phenylmethylnitrobenzimidazoles mit wenig mehr als der berechneten Menge Platinchlorid versetzt wurde, worauf sich sogleich goldgelbglänzende Blättchen abschieden, die sich aus verdünnter Salzsäure gut umkristallisieren ließen. Das Salz hatte die normale Zusammensetzung.

I. 0,3208 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0667 g Platin.
II. 0,3921 g Substanz gaben 0,0833 g Platin.

Berechnet für	Gefunden:	
$(C_{14}H_{11}N_3O_2.HCl)_2PtCl_4$:	I.	II.
Pt = 21,23	20,79	21,25 %

Das Pikrat fiel nach dem Versetzen der essigsauren Lösung des Phenylmethylnitrobenzimidazoles mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung nach kurzer Zeit in leuchtend gelben Nadeln, die bei 270° noch nicht schmolzen. Umkristallisiert wurde aus Eisessig.

0,1086 g Substanz gaben 16,3 ccm N bei 10° und 749 mm Druck.

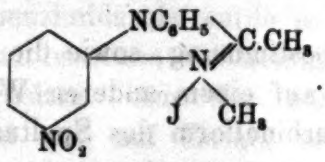
Berechnet für	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N_3O_2.C_6H_2OH(NO_2)_3$:	
N = 17,46	17,71 %

Das Quecksilberdoppelsalz schied sich in gelbweißen Nadeln aus, wenn die salzsauren Lösungen von Quecksilberchlorid und Benzimidazol vereinigt wurden. In Salzsäure war es heiß leicht löslich, so daß diese zum Reinigen des Salzes benutzt werden konnte.

0,2341 g Substanz gaben 0,1027 g HgS.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2.HgCl_2$:	Gefunden:
Hg = 38,15	37,82 %

Jodmethylat des
N'-Phenyl-μ-Methyl-m-Nitrobenzimidazols,



Um an das Phenylmethylnitrobenzimidazol Jodmethyl anzulagern, wurden 3 g des Benzimidazoles mit wenig mehr als einem Molekül Jodmethyl (1,4 g) und ungefähr 20 ccm Holzgeist im Einschlußrohr $^5/_4$ Stunden lang auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt war nach dieser Zeit fast völlig zu schönen, derben gelben Kristallen erstarrt, die durchaus einheitlich aussahen. Aus der Mutterlauge war durch Eindampfen der Lösung noch ein Rest an Jodmethyl zu erhalten, so daß die Ausbeute sich sehr günstig gestaltete. Eine Bildung von Perjodid hatte nicht stattgehabt.

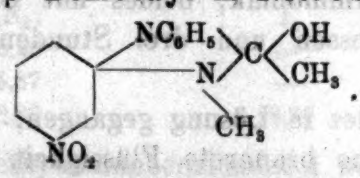
Das Monojodmethylat war in Äthylalkohol auch heiß schwer löslich, desgleichen in Benzol. Leicht wurde es jedoch von Eisessig aufgenommen. Aus heißem Methylalkohol wurden gelbe Prismen erhalten, die bei 270° anfingen unter Zersetzung zu schmelzen.

Das Jod war in dieser Verbindung nicht sehr fest gebunden. Schwefelsäure machte das Halogen daraus frei, und der Zerstörung des Jodmethylates mit HNO_3 bedurfte es zur quantitativen Bestimmung des Jods nicht. Aus der warmen wäßrigen Lösung der Verbindung fällte mit Salpetersäure angesäuertes Silbernitrat das Halogen quantitativ.

0,1426 g Substanz gaben 0,0840 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2J$:	Gefunden:
J = 32,10	31,83 %.

N'-Phenyl-N-μ-Dimethyl-m-Nitrobenzimidazolol,



Wurde die warme wäßrige Lösung des Jodmethylates mit Natriumhydroxyd versetzt, so fiel ein gelber Körper, der nach gutem Waschen mit Wasser eine Jodreaktion nicht mehr gab,

In Eisessig, sowie Äther war er sehr leicht löslich. Aus Benzol umkristallisiert, zeigte der Körper gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 206°.

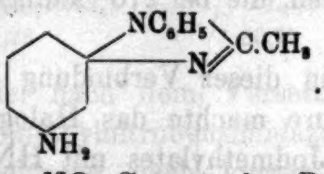
Eine Stickstoffbestimmung, sowie die Tatsache, daß derselbe Körper auch auf einem anderen Wege später erhalten wurde, zeigte die Carbinolform des Spaltungsproduktes an.

0,1008 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 23° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
N = 14,76	14,81 %

Die Hydrolyse dieses Phenyldimethylnitrobenzimidazolols wollte mit alkoholischem Kali nicht gelingen. Nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung, die mit pulverisiertem Ätzkali versetzt wurde, färbte sich die Lösung wohl rot, aber auch nach mehrstündigem Sieden der Mischung fällte Wasser nicht das erwartete Diamin, sondern einen gelben Körper vom Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials. Auch ein $^5/_4$ stündiger Einschluß des Jodmethylates bei 140° vermochte Essigsäure nicht abzuspalten.

N'-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminobenzimidazol,



Die metaständige NO_2-Gruppe des Benzimidazoles erwies sich gegen Reduktionsmittel widerstandsfähiger, als die o-Nitrogruppe des Diphenylamins. Gegen Schwefelammon zeigte sie sich im Gegensatz zu letzterer beständig. Erst im Einschluß und zwar über 100° führte dies Reduktionsmittel zum Ziele.

Je 8 g des Phenylmethylnitrobenzimidazoles wurden mit 40 ccm einer alkoholischen Schwefelammonlösung (30 ccm Alkohol, 10 ccm Ammoniak, beides mit Schwefelwasserstoff gesättigt) eingeschlossen und drei Stunden lang auf 120° erhitzt.

Danach war alles in Lösung gegangen, und im Bombenrohr zeigte sich eine braunrote Flüssigkeit neben wenig abgeschiedenem Schwefel. Diese wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wonach neben viel ausgeschiedenem Schwefel ein braunes Öl verblieb. Der Rückstand wurde mit warmer ver-

dünnter Salzsäure aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und wieder zur Trockne eingedampft. Das salzsaure Salz des Phenylmethylaminobenzimidazols wurde so ziemlich stark verschmiert erhalten und bereitete der Reinigung der freien Base ziemliche Schwierigkeiten. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates schied sich auf Zusatz von Natriumkarbonat ein schmieriges Öl ab, das keine Neigung zeigte zu erstarren. Wurde es mit Essigäther, worin es sehr leicht löslich war, aufgenommen, so erhielt man nach dem langsamen Verdunsten auch nur eine braune Schmiere, die, nach tagelangem Stehen über Eis, erstarrte.

Am besten wurde die Base in der Form ihres salzsauren Salzes derart gereinigt, daß die wäßrige Lösung des Chlorhydrates verschiedene Male fast zur Trockne eingedampft wurde. Dann wurde auf den Tonteller gestrichen und die Prozedur wiederholt. Schließlich wurden in recht schlechter Ausbeute grünweiße Prismen erhalten, die sich jedoch aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren ließen.

Dieses salzsaure Salz wurde mit Soda zersetzt und die Base mit Essigäther aufgenommen, die Lösung etwas eingedampft und dann mit Petroläther gefällt.

Auf diese Weise wurde das N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminobenzimidazol in gelbbraunen Nädelchen vom Schmelzp. 145° bis 147° erhalten.

Aber auch andere Reduktionsmittel, von denen Zink und Salzsäure, sowie Zinnchlorür benutzt wurden, führten zu denselben Schwierigkeiten.

I. 0,1041 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.
II. 0,1018 g Substanz gaben 0,2820 g CO_2 und 0,0559 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 75,26	—	75,55 %
H = 5,87	—	6,14 „
N = 18,87	18,76	— „.

Das Phenylmethylaminobenzimidazol war heiß in fast allen gebräuchlichen Solventien löslich. In Säuren löste es sich, dank der stark basischen Eigenschaften, die ihm der Eintritt einer primären Amingruppe erteilt, spielend leicht.

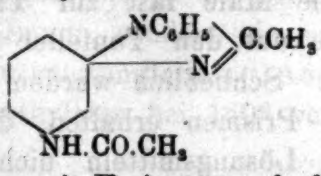
Das Pikrat schied sich aus einem konzentrierten Gemisch von essigsaurer Benzimidazol- und Pikrinsäurelösung nach längerer Zeit ab. Es war in Eisessig nicht eben sehr schwer löslich, konnte aber daraus doch, wenn auch unter ziemlichen Verlusten, rein erhalten werden. Schmelzp. 195°.

0,1082 g des Salzes gaben 17,8 ccm N bei 17° und 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_2OH(NO_2)_3$:	Gefunden:
N = 18,62	18,71 %.

Das Platinsalz stellte gelbe Nadeln dar in salzsaurer Lösung, war aber in der Hitze gegen Salzsäure nicht beständig.

N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminoacetylbenzimidazol,

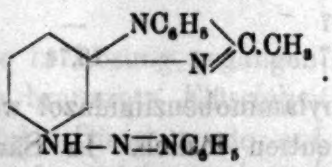


Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ging das Phenylmethylaminobenzimidazol in Lösung, aus der es auch Wasser nicht fällte. Erst Alkalien ließen das Acetylderivat in schwachroten Nadeln fallen. In Wasser waren sie unlöslich. Aus Alkohol wurden weiße Nädelchen, die einen Stich ins Rosa zeigten, erhalten. Schmelzp. 229°—230°.

I. 0,0883 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 20° und 761 mm Druck.
II. 0,1124 g Substanz gaben 0,2967 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O$:	Gefunden: I.	II.
C = 72,41	—	72,00 %
H = 5,69	—	5,57 „
N = 15,88	15,70	— „.

Benzolazo-m-Amino-N′-Phenyl-μ-Methylbenzimidazol,



Ein Molekül frisch bereiteter Diazobenzolchloridlösung wurde mit einem Molekül Phenylmethylaminobenzimidazol in

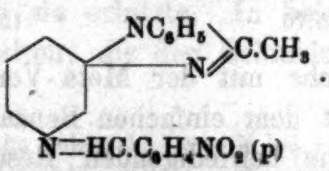
salzsaurer Lösung unter Eiskühlung versetzt und unter öfterem Umrühren kurze Zeit stehen gelassen. Dann wurde die gelbrote Lösung mit Natriumacetat versetzt, worauf sich ziemlich verschmierte rote Nädelchen abschieden. Diese wurden abfiltriert und auf dem Tonteller getrocknet. Das Kupplungsprodukt zeigte sich gegen organische Lösungsmittel in der Hitze sehr empfindlich, indem es sich unter Mißfärbung leicht zersetzte. Daß eine Diazoaminoverbindung und keine Aminoazoverbindung vorlag, zeigt das Entweichen von Stickstoff beim Erwärmen mit Salzsäure. In Natronlauge war es nicht löslich.

Da sich der Körper auch mit Alkohol bei längerem Erhitzen zersetzte, wurde die Reinigung in der Weise vorgenommen, daß die Substanz durch Digerieren mit Alkohol von ca. 60° in Lösung gebracht wurde. Dann wurde schnell durch einen Wattebausch filtriert und mit wenig Wasser gefällt. So wurden gelbrote Nädelchen vom Schmelzp. 184° bis 185° erhalten. Die Analyse gab keine besonders guten Resultate, was wohl auf der Unbeständigkeit des Körpers, die schon erwähnt wurde, beruhte.

I. 0,0993 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 19° und 759 mm Druck.
II. 0,1101 g Substanz gaben 0,2974 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_5$:	Gefunden: 1.	II.
C = 73,33	—	73,84 %
H = 5,23	—	5,40 „
N = 21,44	21,16	— „.

N'-Phenyl-μ-Methyl-p-Nitrobenzyliden-m-Aminobenzimidazol,



Die alkoholischen Lösungen von 1,5 g des Phenylmethylaminobenzimidazols und von 1 g para-Nitrobenzaldehyd wurden in einem Kolben am Steigrohr gekocht. Nach kurzer Zeit schieden sich unter Aufsieden des Alkohols gelbe Nädelchen in guter Ausbeute ab. Nach dem Absaugen und Waschen

mit Alkohol wurden sie am besten aus Benzol umkristallisiert. Schmelzp. 240°.

Wie die Analyse zeigte, hatte sich ein Molekül der Base mit einem Molekül des Aldehyds unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigt.

I. 0,1087 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 22° und 758 mm Druck.
II. 0,1171 g Substanz gaben 0,3040 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,78	—	70,80 %
H = 4,52	—	4,70 „
N = 15,76	15,60	— „.

o-Nitrobenzylidenderivat.

Die Kondensation des Benzimidazols verlief hier etwas langsamer, als bei der Para-Verbindung. Die sich schließlich abscheidenden Nädelchen waren gelbgrün und in Alkohol viel leichter löslich, als die analoge Para-Verbindung. Unter dem Einfluß des Lichtes zersetzten sie sich allmählich im Gegensatz zu dem sehr beständigen Paranitrobenzylidenbenzimidazol unter Mißfärbung. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, ergab der Körper grüne Nädelchen vom Schmelzpunkt 153° bis 155°.

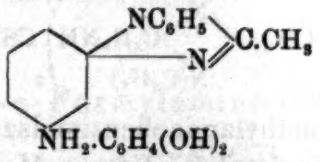
Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß die Reaktion entsprechend der ersten mit der Para-Verbindung des Aldehyds verlaufen war.

0,1065 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 23° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
N = 15,76	15,87 %.

Analoge Versuche mit der Meta-Verbindung des Benzaldehyds, sowie mit dem einfachen Benzaldehyd und Salicylaldehyd gaben keine befriedigenden Resultate. Auch beim direkten Zusammenschmelzen des Benzimidazols mit dem Metanitrobenzaldehyd schied sich ebenso wie bei den anderen Aldehyden das Reaktionsprodukt stets in öliger Beschaffenheit ab, die sich auch nach längerem Stehen nicht veränderte, so daß die Aufarbeitung wenig aussichtsreich erschien.

N'-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminobenzimidazol-resorcylat,



4,4 g des Phenylmethylaminobenzimidazols wurden mit 1,2 g Resorcin vorsichtig im Ölbade geschmolzen und längere Zeit bei 175° gehalten. Die rote Schmelze wurde mit heißem Alkohol aufgenommen. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich durch Reiben mit dem Glasstabe rotgefärbte Nädelchen aus. Der größere Teil des Reaktionsproduktes wurde aus der Mutterlauge mit Wasser gefällt, wenn auch etwas verschmiert. Der Schmelzpunkt stieg durch mehrfaches Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol von 194°—195° auf 197°. Die Resorcylverbindung wurde so in silbergrauen Nädelchen erhalten.

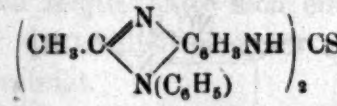
Die Analyse des Körpers ließ auf einen Austritt von Wasser nicht schließen. Die Prüfung auf Kristallwasser durch Erhitzen des Körpers auf 180° ergab kein positives Resultat. Entweder also wurde das Kristallwasser sehr schwer abgegeben, oder aber das Resorcin zeigte sich der Base gegenüber als Säure, analog z. B. der Pikrinsäure, und wurde einfach addiert, denn daß das austretende Molekül Wasser wieder als Kristallwasser gebunden würde, ist unwahrscheinlich.

Den gleichen Körper erhielt man übrigens, wenn man die konzentrierten alkoholischen Lösungen der Komponenten zusammengoß und sie längere Zeit sich selbst überließ, oder schneller, wenn man sie erhitzte. In beiden Fällen wurden gelbrote Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 195°—196° zeigten.

I. 0,1048 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 14° und 746 mm Druck.
II. 0,1126 g Substanz gaben 0,2961 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3.C_6H_4(OH)_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 72,03	—	71,72 %
H = 5,74	—	6,11 „
N = 12,64	12,57	— „ .

Thioharnstoffderivat des N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminobenzimidazols,



3 g der Phenylmethylaminobenzimidazols wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff unter Zugabe von etwas Schwefelblume 3 Stunden lang bei 100° eingeschlossen. Danach wies der Röhreninhalt äußerlich keine Veränderung auf, doch zeigte ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff die erfolgte Umsetzung an.

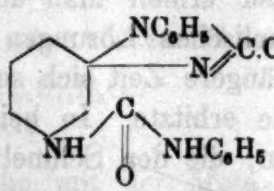
Nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine braune harzige Masse, die mit kalter verdünnter Schwefelsäure aufgenommen wurde. Ammoniak fällte aus dieser Lösung ein gelbweißes Pulver. Aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle wurde das Thioharnstoffderivat des Benzimidazols in rein weißen Nädelchen erhalten.

Der Körper fing bereits bei 130° an zu sintern und schmolz unter allmählicher Zersetzung erst bei 141° völlig.

0,1005 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 23° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{29}H_{24}N_6S$:	Gefunden:
N = 17,24	17,29 %.

Phenylharnstoffderivat des N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminobenzimidazols,

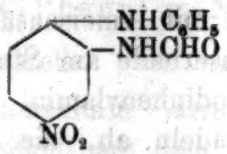


Das Aminobenzimidazol wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylisocyanat versetzt und über Nacht verstopft stehen gelassen. Am anderen Tag hatten sich feine weiße Nädelchen ausgeschieden, die abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Cyanats mit Petroläther sorgsam gewaschen wurden. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmolz das Harnstoffderivat unter Zersetzung bei 140°—143°.

0,1007 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 19° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
N = 16,40	16,25 %.

p-Nitro-o-Formylaminodiphenylamin,

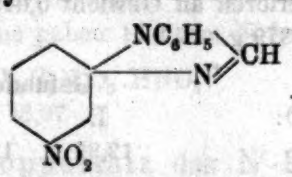


Um die dem Acetylderivat analoge Formylverbindung zu erhalten, wurde das Nitramidodiphenylamin in einem Kölbchen mit wasserfreier Ameisensäure gedeckt und verstopft stehen gelassen. Zuerst ging die Substanz unter schwacher Erwärmung in Lösung. Am anderen Tage aber war die Lösung zu einem braunen Kuchen erstarrt. Die überschüssige Ameisensäure wurde auf dem Wasserbade entfernt und der Kuchen auf einem Tonteller gestrichen, der den Körper eine goldgelbe Farbe annehmen ließ. Aus Alkohol wurden goldgelbe Nadeln erhalten vom Schmelzp. 182°. In kalten Säuren war das Nitroformylaminodiphenylamin nicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure allein lieferte mit der Acidylverbindung die charakteristische tiefviolette Lösung.

I. 0,1013 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 15° und 754 mm Druck.
II. 0,1188 g Substanz gaben 0,2540 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 60,64	—	60,61 %
H = 4,34	—	4,59 „
N = 16,37	16,63	— „.

N'-Phenyl-m-Nitrobenzimidazol + $2H_2O$,



+ $2H_2O$.

Der Versuch, mit gewöhnlicher 40prozent. Ameisensäure in gleicher Weise zum Formylderivat zu gelangen, verlief

negativ.[1]) Eine Probe des Nitramidodiphenylamins wurde mit solcher Ameisensäure im Überschuß versetzt und zwei Wochen lang in einem Kolben stehen gelassen, ohne daß eine Umsetzung eingetreten wäre.

In der Wärme jedoch wirkte die verdünnte Ameisensäure ziemlich gut auf das Nitramidodiphenylamin ein.

Der Körper wurde mit Ameisensäure im Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Zuerst löste sich das Nitramidodiphenylamin. Nach kurzer Zeit aber schieden sich gelbe Nadeln ab, die in einer entnommenen Probe jedoch den Schmelzpunkt des Nitramidodiphenylamins zeigten. Nach weiterem Erhitzen, das den Niederschlag vermehrte, wurde abgesaugt, und der Körper, der auch im Aussehen dem Ausgangsmaterial durchaus glich, aus verdünnter Ameisensäure unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Die Nadeln wurden dadurch farblos und zeigten den Schmelzpunkt 134°.

Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade schmolz der Körper jedoch bei 156°, desgleichen wenn er aus Alkohol umkristallisiert wurde. Wurden die Nadeln von diesem Schmelzpunkt mit Ameisensäure erhitzt, so schmolzen sie wieder bei 134°.

Es zeigte sich, daß der aus Ameisensäure erhaltene und auf dem Tonteller wie im Exsikkator gut getrocknete Körper auf dem Wasserbade an Gewicht verlor. Wie eine quantitative Bestimmung zeigte, verloren die weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 134° zwei Moleküle Kristallwasser, berechnet auf das N'-Phenyl-m-Nitrobenzimidazol, das sie mit dem Schmelzp. 156° wasserfrei so darstellen, wie es auch auf nachfolgend beschriebenen Wegen erhalten wurde.

Die Gewichtsverlustbestimmung auf dem Wasserbade gab folgende Ziffern.

I. 0,3499 g Substanz verloren an Gewicht 0,0452 g.
II. 0,2945 g verloren 0,0379 g.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{13}H_9N_3O_2 + 2H_2O$:	I.	II.
$2H_2O$ = 13,09	12,92	12,85 %.

[1]) A. Reissert u. G. Goll, Ber. 38, 102 erhielten das 1-Phenyl-5-nitrobenzimidazol ohne Kristallwasser vom Schmelzp. 159,5°.

Das so wasserfrei erhaltene Benzimidazol wurde analysiert.

0,1148 g Substanz gaben 0,2753 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
C = 65,21	65,40 %
H = 3,79	3,94 „.

Das wasserfreie N'-Phenyl-m-Nitrobenzimidazol wurde auch direkt dargestellt.

Das Nitramidodiphenylamin wurde mit ortho-ameisensaurem Äthyl im Überschuß auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Die Substanz ging dabei in Lösung. Nach kurzer Zeit jedoch erstarrte sie nach heftigem Aufsieden und Hellerfärbung zu einem Kristallbrei. Aus Alkohol wurden feine, etwas filzige weiße Nädelchen erhalten vom Schmelzpunkt 156°.

0,1048 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 12° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
N = 17,60	17,54 %.

Den dritten Weg, das N-Phenyl-m-Nitrobenzimidazol zu erhalten, bot natürlich das Verseifen des Formylderivates mit Salzsäure. Diese ging in der Wärme äußerst leicht vonstatten, indem sich die Acidylverbindung bald unter Entfärbung in der Säure löste. Mit Ammoniak fielen weiße Nädelchen vom Schmelzp. 156°; das so erhaltene Produkt war also gleichfalls wasserfrei. Das N'-Phenyl-m-Nitrobenzimidazol zeigte seinen basischen Charakter in der großen Leichtigkeit, mit der es selbst von sehr verdünnten Säuren aufgenommen wurde.

Nur mit Salpetersäure bildete es ein schwer lösliches Nitrat, das sich beim Erhitzen der Base mit mäßig verdünnter Salpetersäure nach dem Erkalten der Lösung ausschied. Schmelzp. 205°. Weiße Nadeln.

0,1059 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 16° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2.HNO_3$:	Gefunden:
N = 18,57	18,63 %.

Das Platindoppelsalz des N'-Phenyl-m-Nitrobenzimidazols wurde in salzsaurer Lösung dargestellt. Es wurde in gelben Nädelchen erhalten, die gegen Salzsäure in der Wärme

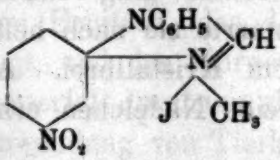
nicht beständig waren. Zum Reinigen des Salzes genügt ein sorgfältiges Auswaschen mit Wasser und dann mit Alkohol.

0,2054 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0450 g Platin.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{13}H_9N_3O_2.HCl)_2PtCl_4$:	
N = 21,94	21,91 %.

Ein Pikrat schied sich in essigsaurer Lösung auch nach tagelangem Stehen nicht aus, desgleichen fiel in salzsaurer Lösung kein Quecksilbersalz.

Jodmethylat des N′-Phenyl-m-Nitrobenzimidazols,



Das Jodmethylat wurde in gleicher Weise wie beim μ-Methylbenzimidazol dargestellt. Nachdem die Komponenten 1½ Stunde lang bei 110° in holzgeistiger Lösung erhitzt waren, zeigte der Röhreninhalt in einem gelben Kristallbrei das einheitliche Produkt des Monojodmethylates. In Benzol und Äthylalkohol war es sehr schwer löslich. Aus Methylalkohol wurde das N′-Phenyl-m-Nitrobenzimidazoljodmethylat in gelben derben Nadeln erhalten, die bei 245° anfingen, unter Zersetzung zu schmelzen.

0,1048 g Substanz gaben 0,0652 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_3O_2J$:	Gefunden:
J = 33,30	33,62 %.

(Schluß folgt.)

LXXX. Über Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen;

von

R. von Walther und O. Rothacker.

(Vorläufige Mitteilung.)

Bei der Einwirkung von Diazobenzolimid auf Körper vom Typus des Acetessigesters in alkalisch-alkoholischer Lösung erhielt Dimroth Derivate des Triazols.[1]) Es zeigte sich nun, daß auch Reaktion des Diazobenzolimids eintritt, wenn man statt Acetessigester Pyrazolone anwendet. So bildet sich aus 1 Mol. Diazobenzolimid mit Phenylmethylpyrazolon in absolut alkoholischer Lösung unter der Wirkung von überschüssigem Natriumäthylat in der Wärme ein roter, bei 184° schmelzender Körper, der in Wasser nicht, in Alkohol und Äther sehr schwer, in Eisessig, Chloroform und Benzol schwer löslich ist. Alkalien lösen ihn in der Wärme leicht unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze, ebenso lösen ihn konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure. Er bildet 2 Reihen von Metallsalzen, saure und neutrale; die ersteren sind von gelbrot bis blutroter Farbe, die neutralen Salze von rein gelber Farbe. Die letzteren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, am leichtesten aber in Äther.

Das Platindoppelsalz läßt sich aus Wasser mit Äther vollkommen extrahieren. Außerdem lassen sich Di- und Mono-Alkylderivate und Acidylverbindungen erzeugen, von denen die Monoderivate gelbrot bis dunkelrot, die anderen Reihen rein gelb gefärbt sind.

Die Körper lassen sich bei geeigneter Versuchsanordnung spalten, und zwar einerseits in Pyrazolon bezw. Pyrazolonderivate, wie Rubazonsäure und Bispyrazolon, anderseits in Hydrazin, woraus geschlossen werden kann, daß ein intakter

---

[1]) Ber. 35, 1031.

Pyrazolonkern und ein Hydrazinrest im Molekül vorhanden ist. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß 2 Moleküle Pyrazolon in Reaktion getreten sind, die ohne Zweifel durch den Hydrazinrest verknüpft sein werden. Die Analysenresultate aus der Muttersubstanz und den Derivaten bestätigen diese Auffassung.

Reaktionsbedingung für die Pyrazolone ist die Awesenheit einer Methylengruppe, 4-Methyl-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon geht die Reaktion nicht ein.

Eine Einwirkung verschiedener Diazobenzolimide auf dasselbe Pyrazolon führt zu dem gleichen Endprodukt, so ergab die Umsetzung vom gewöhnlichen Pyrazolon mit p-Bromdiazobenzolimid oder auch mit o-Diazotoluolimid denselben Körper vom Schmelzp. 184°, der auch mit Diazobenzolimid selbst resultiert. Der aus den Diazoimiden abgespaltene aromatische Rest findet sich in der Mutterlauge als Amin vor.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen aus Pyrazolon und Hydrazin, den gleichen Körper zu synthetisieren, gelang es schließlich, denselben aus 4-Dichlorpyrazolon nebst Pyrazolon und Hydrazin unter geeigneten Bedingungen, wenn auch in geringer Ausbeute, zu erhalten.

Es scheint, als ob auch Aceton und Acetophenon usw. mit Diazobenzolimid analog wie die Pyrazolone zu reagieren vermögen.

Den nötigen weiteren Aufschluß über die berührten Gebiete werden die im Gange befindlichen Arbeiten bringen.

Dresden, den 12. August 1906.

Seitherige Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse;

von

Alex. Naumann und **Adolf Rücker.**

Qualitativ läßt sich die Hydrolyse in einzelnen Fällen durch den Geruch der Lösung feststellen. So riechen manche Ammoniaksalze in wäßriger Lösung nach Ammoniak. Die wäßrigen Lösungen der Phenolate und Cyanide riechen nach Phenol bezw. Cyanwasserstoff. Die freien Ionen sind nicht flüchtig, riechen also auch nicht[1]), so daß der Geruch nur von den durch Hydrolyse gebildeten Molekülen der Basen oder Säuren herrühren kann.

Ferner ist die basische oder saure Reaktion der wäßrigen Lösungen von Neutralsalzen gegenüber empfindlichen Indikatoren ein sicheres Kennzeichen stattgefundener Hydrolyse.

R. Salvadori[2]) setzt zur wäßrigen Lösung des Salzes die Säure oder Base desselben und beobachtet die Veränderung, welche die Leitfähigkeit erfährt. Abnahme der Leitfähigkeit zeigt Hydrolyse an.

Die Methoden der quantitativen Bestimmung der Hydrolyse sollen in folgendem kurz besprochen und eine Übersicht über die nach denselben angestellten Untersuchungen gegeben werden.

a) Verfahren, welche die katalytische Wirkung der Ionen des Wassers benutzen.

Man beobachtet bei diesen Verfahren einen chemischen Vorgang, welcher unter dem Einfluß freier H·- oder OH'-Ionen stattfindet und so verläuft, daß er auf physikalischem oder chemischem Wege messend verfolgt werden kann. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Vorgang verläuft, muß der Konzentration der H·- bezw. OH'-Ionen proportional sein.

---

[1]) Siehe Ostwald, Grundriß d. allgem. Ch., 3. Aufl., S. 423 (1899).

[2]) Ztschr. anorg. Ch. 27, 200 (1901) und Beibl. 24, 1298 (1900).

Kennt man die Geschwindigkeit, mit der eine Lösung von bekannter Konzentration an H·- bezw. OH'-Ionen die Reaktion zu stande bringt, so kann man die Konzentration der zu untersuchenden Lösung an H·- bezw. OH'-Ionen aus der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen; damit ist die Hydrolyse gegeben.

1. Verfahren der Esterverseifung. — Die Beschleunigung, welche H·- sowie OH'-Ionen der Zersetzung eines Esters in Alkohol und Säure erteilen, ist Gegenstand der Untersuchung für Ostwald[1])[2]) und Arrhenius[3]) gewesen. Der Fortschritt der Reaktion wird bei dieser Methode titrimetrisch verfolgt.

Von Walker[4]) wurde zuerst die Verseifung des Methylacetats zur Bestimmung der Hydrolyse der Chloride des Harnstoffs und einiger Anilinbasen verwendet. Später[5]) untersuchte derselbe Forscher unter Verwendung von Äthylacetat Natriumsulfid, Natracetessigester und Natriummethylacetessigester auf Hydrolyse. Seine Resultate kontrollierte er in letzterem Falle durch die später zu beschreibende Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessung. Walker und J. K. Wood[6]) untersuchten nach der Methylacetatmethode und der unten angeführten Inversionsmethode unter Anwendung von Kochsalz-Salzsäure-Mischungen als Vergleichslösungen die Hydrolyse des Harnstoffchlorids und der Chloride einiger anderen schwachen organischen Basen.[7])

Bald nach den ersten Untersuchungen Walkers hatte J. Shields[8]) nach der Äthylacetatmethode die alkalisch reagierenden Lösungen des Kaliumcyanids, Natriumkarbonats, Kaliumphenolats, Borax' und Natriumacetats auf ihre hydrolytische Spaltung untersucht.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 112 (1887).

[2]) Siehe auch die unter Ostwalds Leitung ausgeführten Untersuchungen von W. Trevor, Z. phys. Ch. 10, 321 (1892).

[3]) Z. phys. Ch. 1, 110 (1887).

[4]) Daselbst 4, 319 (1889).

[5]) Daselbst 16, 179 (R) (1895).

[6]) Daselbst 47, 370 (R) (1904).

[7]) Daselbst 48, 250 (R) (1904).

[8]) Daselbst 12, 167 (1893).

Unter Verwendung von Methylacetat studierte Ley[1]) die Hydrolyse des Aluminiumchlorids bei verschiedenen Temperaturen. Carrara und G. B. Vespignani[2]) versuchten nach derselben Methode in Verbindung mit Leitfähigkeitsmessungen die Hydrolyse der Chloride und Sulfate von Eisen und Aluminium, sowie der Sulfate von Kadmium, Zink, Blei und Magnesium zu bestimmen. Madsen[3]) bestimmte die Hydrolyse des Kaliumcyanids, sowie einiger Saccharate für verschiedene Temperaturen. Zur Untersuchung des ersteren verwandte er die Äthylacetatmethode in der Shields'schen Form, zur Untersuchung der Saccharate eine etwas abgeänderte Arbeitsweise. V. H. Veley[4]) untersuchte Ammoniumsalze nach Äthylacetat- und Inversionsmethode.

2. R. W. Wood[5]) hat gefunden, daß Wasserstoff- und Hydroxylionen die verzuckernde Wirkung der Diastase hemmen, und benutzt diese Erscheinung zur Messung der Konzentration dieser Ionen. Er hat unter anderen dieselben Salze untersucht wie Shields[6]) und findet mit diesem übereinstimmende Resultate.

3. Inversionsverfahren.[7]) — Bei Gegenwart von H·-Ionen zerfällt Rohrzucker in Dextrose und Lävulose. Der Fortschritt der Reaktion wird polaristrobometrisch verfolgt.

Die Methode fand Anwendung durch J. Walker und E. Aston[8]) zur Bestimmung der Hydrolyse der Nitrate des Bleis, Kadmiums, Aluminiums und Zinks. J. H. Long[9]) benutzte dieselbe bei der Erforschung des Hydrolysegrades von Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat, Ferrochlorid, -bromid, -jodid, Manganchlorid und Mangansulfat, Zinksulfat, Kadmiumchlorid und Bleinitrat. Ley[10]) bestimmte nach dieser Methode

---

[1]) Z. f. phys. Ch. **30**, 227 (1899).
[2]) Daselbst **36**, 108 (R) (1901) und Ch. Centralbl. **2**, 660 (1900).
[3]) Daselbst **36**, 290 (1901).
[4]) Ch. Centralbl. **1**, 424 (1905).
[5]) Z. phys. Ch. **15**, 502 (R) (1894).
[6]) Daselbst **12**, 167 (1893).
[7]) Vergl. hierzu: Karl Kullgren, Studien über die Inversion, Z. phys. Ch. **41**, 407 (1902).
[8]) Z. phys. Ch. **17**, 750 (R) (1895).
[9]) Daselbst **22**, 140 (R) 1897).
[10]) Daselbst **30**, 208 (1899).

die hydrolytische Spaltung von Salzen des Aluminiums, Kupfers, Zinks, Kadmiums, Quecksilbers und Bleis, sowie einiger Salze seltener Metalle.

Bruner[1]) untersuchte ebenfalls eine ganze Reihe von Salzen nach dieser Methode. Mit Hilfe der Inversionsmethode erforschten Th. W. Richards und Fr. Bonnet[2]) das Chromsulfat. Sie bedienten sich bei ihrer Untersuchung fernerhin der Dialyse der Zersetzungsprodukte und ihrer Verteilung in Wasser einerseits und Äther-Alkoholmischung andererseits, indem sie die Lösung mit Äther-Alkohol schüttelten.[3])

Die nach der Inversionsmethode zu untersuchenden Salze müssen sauere Reaktion haben.

4. Diazoessigsäureäthylestermethode. — Neuerdings wurde von Bredig und Fraenkel[4]) eine Methode zur Ermittelung sehr geringer H·-Ionenkonzentrationen vorgeschlagen. Es wird die Geschwindigkeit beobachtet, mit der die H·-Ionenlösung Diazoessigsäureäthylester zersetzt. Der Fortschritt der Reaktion läßt sich gasvolumetrisch verfolgen, worin der große Vorteil der Methode liegt. Die Zersetzung des Esters erfolgt nach der Gleichung:

$$N_2CH.COOC_2H_5 + H_2O = CH_2OHCOOC_2H_5 + N_2.$$

In konzentrierten Salzlösungen wirken Nebenreaktionen des Esters mit dem Salz störend.

5. Verfahren von Will und Bredig[5]) zur Bestimmung freier OH'-Ionen. — Die Methode beruht auf der durch OH'-Ionen bewirkten Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin. Der Verlauf der Reaktion ist polaristrobometrisch zu verfolgen.

6. Verfahren von Koelichen.[6]) — Zur Bestimmung der Konzentration freier OH'-Ionen benutzt Koelichen die durch dieselben bewirkte Spaltung des Diacetonalkohols. Die

---

[1]) Z. phys. Ch. 32, 133 (1900).

[2]) Daselbst 47, 29 (1904).

[3]) Vergl. hierzu die unten beschriebene Methode von R. C. Farmer, Z. phys. Ch. 40, 507 (1902).

[4]) Z. f. Elektroch. 11, 525 (1905).

[5]) Ber. 21, 2777 (1888).

[6]) Z. phys. Ch. 33, 171 (1900) und Ch. Centralbl. 1, 1060 (1900).

Bestimmung der jeweiligen Zusammensetzung der Lösung geschieht dilatometrisch, da bei der Spaltung eine große Volumausdehnung stattfindet. Koelichen untersuchte Natriumkarbonat nach seiner Methode.

7. J. J. Dobbie, A. Lander und C. K. Tinkler[1]) messen durch Einwirkung auf Kotarnin und spektrometrische Verfolgung der durch Hydroxylionen bewirkten Überführung eines Teiles der Base in die optisch inaktive Carbinolform die Konzentration jener.

b) Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessung.

Infolge der bequemen Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen ist diese Methode eine häufig angewandte. Sie gründet sich auf die Erscheinung, daß hydrolysierte Salze abnorme Leitfähigkeiten zeigen. Es werden in der Regel Salze mit einem starken und einem schwachen Bestandteil ein auffallend großes und Salze mit zwei schwachen Bestandteilen ein mit der Verdünnung abnehmendes Leitvermögen zeigen. Allerdings treten hier Mittelstufen auf, bei denen aus dem Leitvermögen überhaupt keine hydrolytische Spaltung zu erkennen ist[2]), wiewohl dieselbe sicher vorhanden ist. Die Methode wurde angewandt von Fousserau[3]) zur Untersuchung der Hydrolyse von Acetaten, von Bredig[4]) zur Bestimmung der hydrolytischen Spaltbarkeit der Chlorhydrate einiger organischer Basen und mehrerer Metallsalze und von H. M. Goodwin[5]) zur Ermittelung der Hydrolyse des Eisenchlorids. H. C. Jones und E. Makay[6]) erschlossen das Verhalten von Alaun in wäßriger Lösung mit dieser Methode, und von Walker[7]) wurde nach dieser Methode die Hydrolyse von Natriumacetat, Natriumbikarbonat, Natriumsulfhydrat, Natrium-

[1]) Z. phys. Ch. 50, 366 (R) (1905).
[2]) Vergl. Z. phys. Ch. 30, 199 (1899).
[3]) Daselbst 1, 521 (R) (1887).
[4]) Daselbst 13, 216 (1894).
[5]) Daselbst 21, 1 (1896), und Z. anorg. Ch. 15, 366 (R) (1897); vergl. hierzu: W. Spring, Hydrolyse von Eisenchlorid, Ch. Ztg. 21, 681 (1897) und Ch. Centralbl. 2, 997 (1897).
[6]) Z. anorg. Ch. 17, 379 (1898) (aus Americ. Chem. Journ. 19, 83).
[7]) Z. phys. Ch. 32, 137 (1900) und Ch. Centralbl. 1, 532 (1900).

metaborat, Natriumcyanid und von Natriumphenolat[1]) ermittelt.

Ley[2]) bestimmte die Hydrolyse von Salzen des Mangans, Nickels, Kobalts, Zinks, Aluminiums, Bleis, Quecksilbers, Kupfers und einiger seltener Metalle durch Leitfähigkeitsmessungen.

E. Kohlrausch[3]) benutzte die Methode, um die durch Einwirkung von Zeit und Licht in Lösungen von Platin-, Gold- und Zinnchlorid bewirkte hydrolytische Dissoziation zu ermitteln. W. Foster[4]) erforschte das Zinnchlorid in gleicher Weise.

Hierher gehören auch die sich auf Hydrochloride beziehenden, die Berechnungsweise des Hydrolysegrades betreffenden Untersuchungen von Stieglitz und Derby.[5]) Durch Leitfähigkeitsmessung und Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Ester bestimmten Hantzsch[6]) und Rubenbauer[7]) schätzungsweise die Hydrolyse von Metallhydratlösungen in Alkali.

c) Methoden von beschränkter Anwendbarkeit.

1. Verfahren von Gernez.[8]) — Gernez bestimmte die hydrolytische Dissoziation der Bikarbonate der alkalischen Erdmetalle, indem er durch einen indifferenten Gasstrom die in der Lösung freie Kohlensäure mitführte und bestimmte. Die Menge der Kohlensäure gab ihm das Maß für die Hydrolyse. Nach derselben Methode untersuchte er die Sulfhydrate der Alkalien[8]), indem er den mitgeführten Schwefelwasserstoff

---

[1]) Vergl. mit Shields, Z. phys. Ch. **12**, 167 (1893).

[2]) Z. phys. Ch. **30**, 193 (1899). [3]) Daselbst **33**, 257 (1900).

[4]) Daselbst **36**, 512 (R) (1901); hierzu vergl. Z. phys. Ch. **23**, 172 (1897) (Hydrolyse von Zinnchlorid).

[5]) Z. phys. Ch. **51**, 35 (1905) (aus: Am. Chem. Journ. **31**, 449 (1904).

[6]) Ch. Centralbl. **1**, 1192 (1902)
[7]) Daselbst **1**, 1193 (1902)
} hierzu vergl. K. Winkelblech, über amphotere Elektrolyte und innere Salze, Z. phys. Ch. **36**, 546 (1901).

[8]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. Ch., Bd. I, Abt. 1 (1877), Naumann, Allgem. u. phys. Ch., S. 546; — daselbst auch weitere Literaturangaben über ältere Untersuchungen über Hydrolyse. Hierzu siehe: Kippenberger, Zur Chemie der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums, Z. anorg. Ch. **18**, 413 (1898).

bestimmte. Später wurde diese Methode angewandt von Colson[1]) zur Ermittelung der Hydrolyse der neutralen Chlorhydrate einiger Amine der Fettreihe. Es wurde bei 100° ein Luftstrom durch die wäßrige Lösung der Chloride geführt und die mit dem Entweichen des Amins zunehmende Acidität der Lösung bestimmt. Ley[2]) stellte den Grad der hydrolytischen Spaltung des Kaliumcyanids fest durch Austreiben der Blausäure mittels eines indifferenten Gasstromes und Bestimmung derselben.[3])

2. Destillationsverfahren. — Diese Methode wurde zuerst von Dibbits[4]) bei Untersuchung von Ammoniumsalzen und Acetaten angewandt. Die Verwendbarkeit dieser Methode ist wie die vorige an das Vorhandensein eines flüchtigen Produktes der Hydrolyse geknüpft. Dibbits destillierte aus einem größeren Volum Lösung bekannter Konzentration bis auf einen verhältnismäßig kleinen Rückstand alles ab und bestimmte im Destillat das Ammoniak bezw. die Essigsäure. Durch Vergleich dieser Destillatgehalte mit Destillaten, die aus reinen Ammoniak- bezw. Essigsäurelösungen erhalten waren, bestimmte er unter Anbringung verschiedener Korrektionen die in der Salzlösung durch Hydrolyse freie Menge Ammoniak bezw. Essigsäure.

Nach ähnlichem Verfahren, das die Fehlerquellen vorstehenden Verfahrens zum größten Teil vermeidet, wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Gießen die Hydrolyse des Natriumphenolats[5]) und des Chlorids, Nitrats und Sulfats des Ammoniums[6]) bestimmt. Ferner wurde Natriumphenolat mit nicht dissociierten[7]) und dissociierten[8]) Zusätzen destilliert. Eine nähere Beschreibung des Versuchsverfahrens soll nachher

[1]) Z. phys. Ch. 8, 144 (R) (1891).

[2]) Daselbst 30, 206 (1899).

[3]) Bezüglich dieser Methode siehe auch: E. P. Perman, Beibl. 22, 751 (R) (1898), (aus: Journ. ch. Soc. 73, 511 [1898]), und Hantzsch u. Sebald, Z. phys. Ch. 30, 258 (1899).

[4]) Ber. 5, 820 (1872).

[5]) W. Müller, Dissert., Giessen 1901; E. Lantelme, Dissert., Giessen 1906; A. Birnbaum, Dissert., Giessen 1906.

[6]) K. Brück, Dissert., Giessen 1903.

[7]) G. v. Behr, Dissert., Giessen 1901.

[8]) E. Mannheimer, Dissert., Giessen 1903.

gegeben werden zugleich mit Rücksicht auf weitere mitzuteilende Untersuchungen. F. W. Küster und M. Grüters[1]) haben aus Sodalösung Kohlensäure abdestilliert.

3. G. Wiedemann[2]) verwandte die Verschiedenheit des Molekularmagnetismus von Eisenchlorid und Eisenhydroxyd, um aus dem Magnetismus einer wäßrigen Eisenchloridlösung zu schließen auf die Menge des kolloïdal in ihr vorhandenen Hydroxyds.

4. Methode der abnormen Gefrierpunktserniedrigung. — H. Goldschmidt und O. Girard[3]) haben die Hydrolyse von Phenolsalzen beim Gefrierpunkt der Lösungen zu bestimmen versucht, doch haben sie zum Teil unerklärbare Erscheinungen gefunden.

5. Methode der Ausschüttelung eines der Produkte der Hydrolyse. — Die Methode fand Anwendung durch Hantzsch und Sebald[4]) bei Untersuchung des Verhaltens von Ammoniak und einiger organischer Basen. R. C. Farmer und Warth[5]) bestimmten nach dieser Methode durch Ausschütteln mit Benzol die Hydrolyse einiger Anilinsalze. Wie schon bei Besprechung der Inversionsmethode angegeben wurde, benutzten F. W. Richards und Fr. Bonnet[6]) das Ausschütteln mit Äther-Alkohol neben jener Methode zur Ermittelung des Betrags der hydrolytischen Spaltung von Chromsulfat. — Küster[7]) hebt die Störung der Gleichgewichtsverhältnisse durch das Ausschütteln als bedenklich hervor.

6. Ein spektrophotometrisches Verfahren wandte B. E. Moore[8]) an bei Erforschung der Hydrolyse verdünnter

---

[1]) Z. f. angew. Ch. 16, 374 (1903).

[2]) Gmelin-Kraut, Handb. d. Ch. (1877), Bd. I, Abt. 1; Alex. Naumann, Allg. und phys. Ch. S. 548—550.

[3]) Z. phys. Ch. 20, 646 (R) (1896).

[4]) Daselbst 30, 258 (1899).

[5]) Daselbst 40, 507 (1902), und Ch. Ztg. 25, 507 (1901); ferner Z. phys. Ch. 52, 754 (R) 1905), (aus: Journ. ch. Soc. 85, 1713 [1904]); vgl. auch C. Kippenberger, Ch. Centralbl. 2, 500 (1900).

[6]) Z. phys. Ch. 47, 29 (1904).

[7]) Meyers Jahrb. Ch. 11, 32 (1901).

[8]) Z. phys. Ch. 40, 111 (R) (1902).

Eisenchloridlösungen. Die Methode gründet sich auf die dem Eisenchlorid gegenüber geringere Durchsichtigkeit des kolloïdalen Eisenhydroxyds, welches sich bei fortschreitender Verdünnung in wachsender Menge bildet.

d) Andere Versuche zur Erforschung der Hydrolyse von Salzen

wurden angestellt von U. Antony uud G. Giglio[1]) über Eisenchlorid und Wismutnitrat. Arctowski[2]) arbeitete über Quecksilberchlorid.[3]) Über dasselbe Salz berichten M. S. Sherill[4]) und Luther.[5]) Einen Zusammenhang zwischen der Lösungsausdehnung und der Hydrolyse von Ammoniumsalzen vermuteten Schiff und Monsachi.[6]) Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt. Die Hydrolyse hat auch G. Platner[7]) an einigen Beispielen studiert. Die Gleichgewichte zwischen Metallhydroxyden und Ammoniumchlorid erforschte W. Herz.[8])

H. W. Fischer[9]) machte Studien über Metallhydroxyde, deren Fähigkeit als Kolloïde in Lösung zu gehen, er für das Auftreten der Hydrolyse als Bedingung ansieht.

---

[1]) Z. phys. Ch. **19**, 191 (R) (1896), und Z. phys. Ch. **27**, 373 (R) (1898); auch: Ch. Ztg. Repert. **20**, 149 (1896), und Ch. Ztg. Repert. **22**, 185 (1898).

[2]) Z. phys. Ch. **18**, 189 (R) (1895).

[3]) Vergl. Otto Dimroth, Über Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf aromatische Verbindungen, Ber. **31**, 2154 u. **32**, 758 (1899).

[4]) Z. phys. Ch. **47**, 103 (1904).

[5]) Daselbst **47**, 107 (1904).

[6]) Daselbst **21**, 277 (1896) und Z. anorg. Ch. **17**, 368 (R) (1898).

[7]) Ch. Centralbl. **1**, 431 (1898), (aus Elektrochem. Ztschr. **4**, 218); ferner Ch. Centralbl. **2**, 5 (1898), (aus Elektroch. Ztschr. **5**, 23) und Ch. Centralbl. **1**, 587 (1899), (aus Elektroch. Ztschr. **5**, 229).

[8]) Z. anorg. Ch. **21**, 243 (1899); **22**, 279 (1900); **23**, 222 (1900).

[9]) Z. phys. Ch. **52**, 499 (R) (1905).

Destillationsverfahren zur Bestimmung der Hydrolyse;

von

Alex. Naumann und Wilh. Müller.

Für den Fall, daß ein Produkt der Hydrolyse mit dem Lösungsmittel überdestilliert, wurde folgendes Versuchsverfahren[1]) ausgebildet, welches kurz näher erläutert werden soll an der wäßrigen Lösung von Natriumphenolat, weil die Untersuchung dieses Körpers für die Ermittelung des Grades der Hydrolyse seinerzeit zuerst in Angriff genommen worden war. Unterdes ist das gleiche Verfahren auch auf eine größere Zahl von Ammoniumsalzen angewandt worden, um zunächst die Versuchswerte zu erhalten. Aus diesen kann dann der unter verschiedenen Umständen vorhandene Grad der Hydrolyse erschlossen werden, wenn auch der flüchtige Bestandteil für sich auf sein Verhalten bei entsprechender Destillation der Lösungen untersucht worden ist.

Das Verfahren war folgendes: Die Lösung des Phenols oder des Phenolats von bekannter Konzentration wurde bei durch zufließendes Wasser konstant auf 500 cm^3 erhaltenem Volum der Lösung fraktioniert destilliert und die Menge des Phenols in den für alle Versuche gleichen Destillatvolumen von je 100 cm^3 oder je 25 cm^3 durch Titration mit Bromid-Bromatlösung ermittelt.

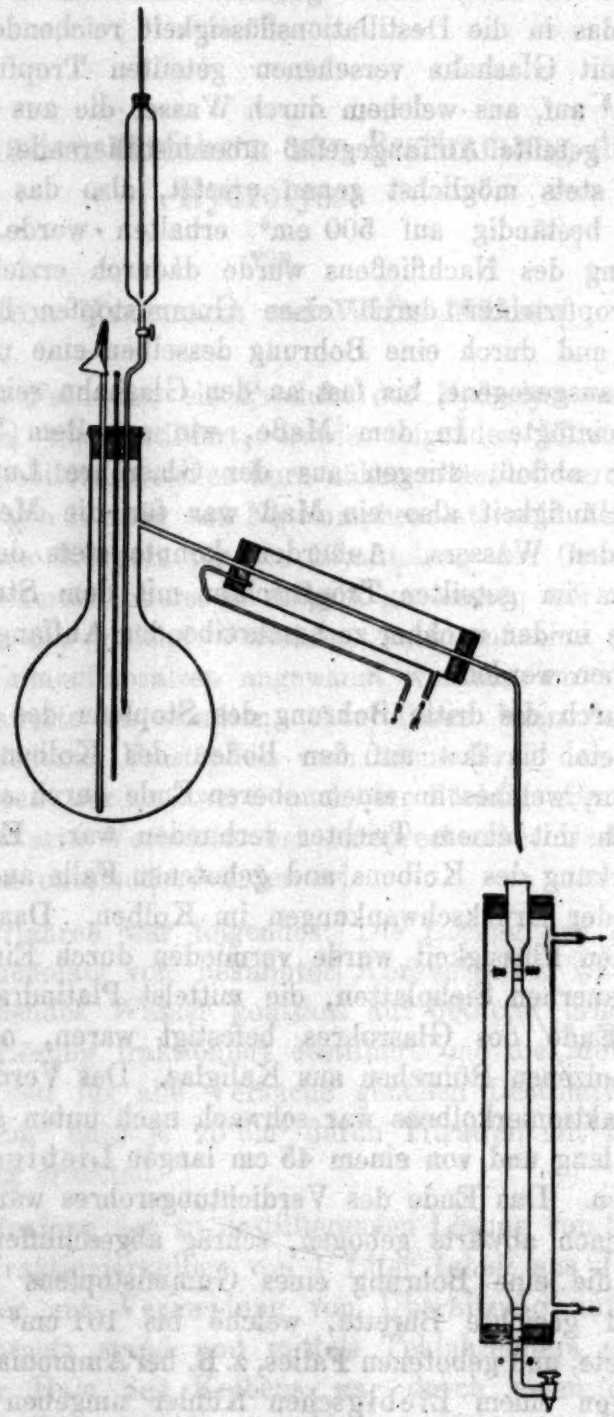
Zur Aufnahme der zu destillierenden Lösung von 500 cm^3 diente ein Fraktionierkolben von 1 Liter Inhalt aus Jenenser Glas, welcher zur Vermeidung von Überhitzung auf einem großen Drahtnetz stand und mittels Teklubrenners erwärmt wurde. Der Hals des Kolbens war durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die erste Bohrung

---

[1]) Vgl. oben S. 215 und siehe W. Müller, Diss., Giessen 1901.

trug ein in halbe Grade geteiltes Thermometer, die zweite nahm das in die Destillationsflüssigkeit reichende Abflußrohr eines mit Glashahn versehenen geteilten Tropftrichters von 100 cm^3 auf, aus welchem durch Wasser die aus dem Kolben in das geteilte Auffangegefäß überdestillierende Flüssigkeitsmenge stets möglichst genau ersetzt, also das Flüssigkeitsvolum beständig auf 500 cm^3 erhalten wurde. Genauere Regelung des Nachfließens wurde dadurch erzielt, daß man den Tropftrichter durch einen Gummistopfen luftdicht verschloß und durch eine Bohrung desselben eine unten in eine Spitze ausgezogene, bis fast an den Glashahn reichende Glasröhre einfügte. In dem Maße, wie aus dem Tropftrichter Wasser abfloß, stiegen aus der Glasröhre Luftblasen auf, deren Häufigkeit also ein Maß war für die Menge des abtropfenden Wassers. Außerdem konnte stets der Stand des Wassers im geteilten Tropftrichter mit dem Stand des Destillates in der nachher zu beschreibenden Auffangevorrichtung verglichen werden.

Durch die dritte Bohrung des Stopfens des Siedekolbens ragte ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, welches an einem oberen Ende durch einen Gummischlauch mit einem Trichter verbunden war. Es diente zur Beschickung des Kolbens und gebotenen Falls auch zum Ausgleich der Druckschwankungen im Kolben. Das Stoßen der siedenden Flüssigkeit wurde vermieden durch Einbringen von porzellanernen Siebplatten, die mittelst Platindrahtes am unteren Ende des Glasrohres befestigt waren, oder von zugeschmolzenen Röhrchen aus Kaliglas. Das Verdichtungsrohr des Fraktionierkolbens war schwach nach unten geneigt, etwa 60 cm lang und von einem 45 cm langen Liebigschen Kühler umgeben. Das Ende des Verdichtungsrohres war dann senkrecht nach abwärts gebogen, schräg abgeschliffen, und ragte durch die eine Bohrung eines Gummistopfens in eine auf Ausfluß geeichte Bürette, welche bis 101 cm^3 aufzufangen gestattete, und gebotenen Falles, z. B. bei Ammoniakdestillation, auch von einem Liebigschen Kühler umgeben war; durch die andere Bohrung des Gummistopfens mündete ein aufrecht stehendes, als Kühler wirkendes Glasrohr, oder das Verbindungsrohr einer Vorlage. Zur Erleichterung des raschen



Auswechselns der Büretten war mitunter auch an das abwärts gebogene Ende des Verdichtungsrohres ein Stückchen Gummi-

schlauch angefügt, welches als umlegbare Verlängerung in die Bürette ragte.

Der Hals und der obere Teil des Kolbens über dem Flüssigkeitsspiegel waren mit einem wollenen Tuch umwickelt zur tunlichsten Vermeidung der Kondensation der Dämpfe.

Die nebenstehende Zeichnung veranschaulicht den Apparat, wie er zur Untersuchung des Phenolats ursprünglich verwandt wurde. Statt der ausgebauchten Bürette wurden aber bei späteren Untersuchungen, als nicht mehr je 100 cm^3, sondern je 25 cm^3 Destillat für sich aufgefangen wurden, gewöhnliche auf Ausfluß geeichte Blaustrichbüretten benutzt.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXI. Zur Kenntnis der Einwirkung von Basen auf Thioharnstoffe;

von

R. von Walther.

In einer früheren Mitteilung habe ich kurz angegeben, daß es möglich sei, durch Einwirkung von Phenylhydrazin oder p-Toluidin auf Thiocarbanilid das Diphenylthiosemicarbazid, bezw. den Phenyl-p-Tolylthioharnstoff zu gewinnen.[1]) Diese Reaktion, die darauf beruht, daß der reagierende basische Komponent den schwächer basischen Rest aus den Thioharnstoffen verdrängt, würde also gestatten, eine Reihe von Thiosemicarbaziden bezw. gemischten Thioharnstoffen zu erzeugen unter Umgehung der Senföle, die nicht immer sehr leicht und hochprozentig zu gewinnen sind. Nachfolgende Ausführungen enthalten einige nähere Angaben über dieses Kapitel.

Umsetzung von primären Basen und Hydrazinen mit Sulfocarbanilidin;

ausgeführt von

A. Stenz.[2])

Ammoniak und Sulfocarbanilid.

Bei den Versuchen der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfocarbanilid ergab sich, daß die Ansätze in ihren

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 468; 61, 575.

[2]) Vergl. A. Stenz, Dissertation, Dresden.

Resultaten wechseln, je nachdem in sauerer oder neutraler Lösung operiert wird.

Überläßt man 5 g Sulfocarbanilid in Eisessig der Einwirkung von essigsauerem Ammon eine halbe Stunde lang bei Wasserbadtemperatur, so macht sich starke Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar. Läßt man abkühlen, sobald diese nachläßt, so scheidet sich ein in Nadeln kristallisierender Körper aus, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 235° zeigt. Der Körper erwies sich bei näherer Untersuchung als Diphenylharnstoff.

0,1561 g Substanz gaben 17 ccm N bei 10° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $CO(NHC_6H_5)_2$:	Gefunden:
N	13,2	13,15 %.

Demnach war nur eine einfache Entschwefelung des Thiocarbanilids herbeigeführt worden, doch ist die Leichtigkeit des H_2S-Entzuges bemerkenswert, wie solche durch das essigsaure Ammon bewirkt wird.

Thiocarbanilid für sich in Eisessiglösung erhitzt, erleidet ebenfalls Schwefelwasserstoffverlust, doch geht diese Operation langsamer von statten, als im obigen Ansatz beobachtet wurde. Bei längerem Kochen mit Eisessig zerfällt übrigens der Diphenylharnstoff weiterhin in Acetanilid.

Anders ist das Resultat, wenn der Ansatz in alkoholischer Lösung durchgeführt wird, es entsteht hierbei Monophenylthioharnstoff.

Man erhitzt hierbei am besten Thiocarbanilid mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden lang im Druckkolben bei 100°. Nach dem Abkühlen sind farblose Prismen vorhanden, die nach dem Reinigen aus Alkohol den Schmelzpunkt 154° zeigen und Monophenylthioharnstoff vorstellen.

0,1394 g Substanz gaben 22,1 ccm N bei 10° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_5NHCSNH_2$:	Gefunden:
N	18,42	18,55 %.

Sulfocarbanilid und Hydroxylamin.

Erhitzt man Diphenylthioharnstoff in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so tritt als Endprodukt Di-

phenylharnstoff und Anilin auf. Während der Reaktion entweicht ein Gas, welches sich als Kohlenoxysulfid erwies. Die Entstehung dieses Gases deutete darauf hin, daß sich intermediär der erwartete Phenyloxythioharnstoff gebildet hatte, welcher dann weiterhin unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zerfallen ist. Eine Gegenprobe mit Phenyloxythioharnstoff, der nach Voltmer[1]) gewonnen wurde, ergab tatsächlich beim Erhitzen in Eisessig den gleichen Zerfall. Als in alkoholischer Lösung mit freiem Hydroxylamin in der Wärme operiert wurde, trat glatt Entschwefelung ein, hierbei schied sich aber Schwefel als solcher aus, während im übrigen vollständige Zersetzung bis zu Anilin zu konstatieren war.

Thiocarbanilid und Guanidin.

Der Guanylphenylthioharnstoff ist von Bamberger durch Umsetzung von Phenylsenföl mit Guanidincarbonat in absolut alkoholischer Lösung gewonnen worden.[2])

Die Versuche, durch Verdrängung eines Anilinrestes aus Thiocarbanilid durch Guanidin den gleichen Körper zu erhalten, blieben ohne Ergebnis. In Eisessiglösung resultierte aus beiden Komponenten beim Kochen unter H_2S-Entwicklung Diphenylharnstoff und Acetanilid. Mit freiem Guanidin in alkoholischer Lösung war auffallender Weise überhaupt keine Reaktion bemerkbar, bei der großen Basizität des Guanidins war eine Umsetzung sicher erwartet worden.

Sulfocarbanilid und Hydrazin.

Die Reaktion kann hierbei nach zwei Richtungen verlaufen. Der einfachste Verlauf kann $C_6H_5NH.CSNH.NH_2$, das Phenylthiosemicarbazid, liefern, welches nach der Reaktion von Pulvermacher aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat gewonnen wird.[3]) Ferner war das Entstehen des Hydrazindicarbonthiophenylamids, $C_6H_5NHCSNH.NHCSNHC_6H_5$, möglich, welcher Körper von Freund und Wischewiansky gleichfalls aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat aber in der

---

[1]) Ber. 24, 378. [2]) Ber. 26, 2812.
[3]) Ber. 26, 2812.

Wärme dargestellt worden ist und weiße Schuppen vom Schmelzp. 187° vorstellt.[1])

Beim Erhitzen von Diphenylthioharnstoff und freiem Hydrazin in alkoholischer Lösung schieden sich weiße Blättchen aus, die nach einstündigem Erhitzen des Ansatzes auf dem Wasserbade die ganze Reaktionsflüssigkeit erfüllten und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol und Wasser den Schmelzpunkt 187° zeigten und Hydrazindicarbonthiophenylamid vorstellen. Das Phenylthiosemicarbazid konnte als Zwischenprodukt nicht festgestellt werden, doch ist es zweifellos, daß dieses intermediär entsteht, denn wird das 4-Phenylthiosemicarbazid mit Thiocarbanilid in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde lang erhitzt, so tritt auch hier schon während des Erhitzens die Ausscheidung des Hydrazindicarbonthiophenylamids vom Schmelzp. 187° ganz reichlich ein.

0,1046 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 19° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4S_2$:	Gefunden:
N	18,54	18,68 %

Die Ansätze verlaufen nie ohne Schwefelwasserstoffentwicklung. Wird das Hydrazindicarbonthiophenylamid für sich längere Zeit in alkoholischer Lösung erhitzt, so geht es unter Schwefelwasserstoffverlust in einen neuen Körper über, der, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, in Form gelblicher Blättchen vom Schmelzp. 237° erhalten werden kann.

Diesen gleichen Körper erhält man direkt beim Kochen von Sulfocarbanilid (2 Mol.) und Hydrazin (1 Mol.) in Eisessiglösung für eine Stunde. Es entweicht H_2S und nach dem Erkalten kristallisiert der Körper aus, der, aus Alkohol umkristallisiert, gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 237° vorstellt.

0,1757 g Substanz gaben 31,7 ccm N bei 15° und 751 mm Druck.
0,1618 g Substanz gaben 0,1365 g $BaSO_4$.

Die Resultate würden einer Formel $C_{14}H_{12}N_4S$ entsprechen.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$:	Gefunden:
N	20,89	20,88 %
S	11,94	11,59 „ .

Nach dieser Formel scheint der Körper einfach durch Schwefelwasserstoffverlust aus einem Molekül Hydrazindicarbon-

[1]) Ber. 26, 2880.

thiophenylamid entstanden zu sein und er würde demnach wahrscheinlich ein Cyanamidderivat von der Formel $C_6H_5N{=}C{-}N.NHCSNHC_6H_5$ vorstellen. Ob der Fall aber wirklich so einfach liegt, bleibe dahingestellt.

Eindeutiger als bei den vorerwähnten Basen gestalteten sich die Ansätze mit aromatischen primären Basen, soweit solche bis jetzt zu den Untersuchungen herangezogen worden sind, so mit den Toluidinen, mit Phenylhydrazin und mit unsym. Methylphenylhydrazin.

Thiocarbanilid und o-Toluidin.

Werden 10 g Sulfocarbanilid mit 5 g o-Toluidin in alkoholischer Lösung eine Stunde lang oder in Eisessiglösung zehn Minuten lang zum Kochen erhitzt, so scheidet sich in ersterem Falle beim Abkühlen direkt, im zweiten durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser, das Umsetzungsprodukt, der Phenyl-o-tolylthioharnstoff, aus. Nach dem Umkristallisieren erhält man Nadeln vom Schmelzp. 139°.

0,2476 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S$:	Gefunden:
N	11,57	11,63 %

In der Mutterlauge des ursprünglichen Ansatzes ist das durch das o-Toluidin verdrängte Anilin leicht nachweisbar.

Thiocarbanilid und m-Toluidin.

In vollkommen analoger Weise wurde auch hier sowohl in Alkohol wie Eisessig der Phenyl-m-tolylthioharnstoff erzielt. Er ist leichter löslich als der Parakörper und bildet zu Büscheln vereinigte Tafeln vom Schmelzp. 91°.

0,1760 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S$:	Gefunden:
N	11,57	11,64 %

Thiocarbanilid und p-Toluidin.

Werden gleiche Moleküle Diphenylthioharnstoff und p-Toluidin 10 Minuten lang in Eisessiglösung erhitzt, so fällt

nach dem Abkühlen und Zusatz von Wasser das Umsetzungsprodukt, welches nach dem Reinigen aus Alkohol in Form von Prismen vom Schmelzp. 141° erhalten wird. Der Körper erwies sich als der erwartete Phenyl-p-tolylthioharnstoff. Der gefundene Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen, wie er sowohl von Gebhardt[1]), als von Markwald[2]) festgelegt worden war.

Ließ man die beiden Komponenten in alkoholischer Lösung aufeinander wirken, so schied sich nach dem Erkalten ein Körper aus, der in der Kristallform dem bei der Operation in Eisessig erhaltenen Derivate glich, jedoch den Schmelzp. 158° zeigte. Es lag nahe, an Tautomerie mit dem tiefer schmelzenden Phenyl-p-tolylthioharnstoff zu denken, die Analyse gab auf diese Zusammensetzung stimmende Werte. Es gelang nicht, den höher schmelzenden Körper in denjenigen vom tieferen Schmelzpunkt zu verwandeln, jedoch gelingt der umgekehrte Weg sehr leicht, nämlich durch einfaches Kochen des Körpers vom Schmelzp. 141° in alkoholischer Lösung. Bei wiederholtem Umkristallisieren steigt so der Schmelzpunkt bis zu dem Maximum 158°. Trotzdem ist nach den Untersuchungen von C. Kjellin[3]) und A. Hugershoff[4]) über das Verhalten gemischter Thioharnstoffe beim Schmelzen bezw. Kochen ihrer Lösungen die sich aufdrängende Annahme einer Tautomerie beider Körper zu verwerfen: der hochschmelzende würde nach diesen erwähnten Untersuchungen ein Gemisch von homologen Thioharnstoffen vorstellen.

Es soll hier angefügt werden, daß auch die Gewinnung von Phenyl-p-tolylthioharnstoff aus Phenylsenföl und p-Toluidin direkt zu dem höher schmelzenden Gemisch führen kann, wenn die Reaktion in Alkohol in der Wärme ausgeführt wird. Nicht uninteressant dürfte die Tatsache sein, daß auch einmal die Bildung des hochschmelzenden Produktes bei der Umsetzung von Phenylsenföl und p-Toluidin in ätherischer Lösung, also bei gemäßigter Temperatur, beobachtet wurde. Es sei

---

[1]) Ber. 17, 3033.
[2]) Ber. 25, 3099.
[3]) Ber. 36, 194.
[4]) Ber. 36, 1141.

hervorgehoben, daß ähnliche Erscheinungen bei dem o- und m-Derivat nicht beobachtet werden konnten.[1])

Sulfocarbanilide und Phenylhydrazin.

O. Fischer[2]) und später Marckwald[3]) haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenylhydrazin zwei isomere Thiosemicarbazide entstehen, die namentlich durch ihre verschiedene Reaktion gegen $COCl_2$ als solche einwandsfrei festgelegt werden konnten. Von Marckwald wurden die beiden Formen als stereochemisch isomer angesprochen; die tiefer schmelzende Form geht unter anderem schon durch einfaches Kochen in Alkohol in die höher schmelzende, stabile β-Form über. Es wurde zunächst von uns versucht, nach der Verdrängungsmethode auch aus Sulfocarbanilid und Phenylhydrazin die labile Modifikation bei mäßiger Temperatur zu erzielen. Jedoch konnte nur in der Wärme eine Umsetzung erzielt werden, weshalb bei den folgenden Versuchen immer nur die höher schmelzende, stabile β-Form erzielt wurde.

Die Umsetzung von Diphenylthioharnstoff mit Phenylhydrazin, die sowohl beim Erhitzen der Körper ohne Lösungsmittel, als auch in essigsaurer oder alkoholischer Lösung durchgeführt werden kann, führt immer zu dem Diphenylthiosemicarbazid vom Schmelzp. 177°.[4])

---

[1]) Pawlewski, Ber. 37, 159 hat bei der Einwirkung von o- bezw. p-Tolylsenföl auf Benzaldoxim einen o-Tolylphenylthioharnstoff vom Schmelzp. 166°—168° bezw. einen p-Tolylphenylthioharnstoff vom Schmelzpunkt 176°—178° erhalten, die auch als tautomer oder stereoisomer mit dem gewöhnlichen Phenyl-o-tolylthioharnstoff vom Schmelzp. 139° und dem Phenyl-p-tolylthioharnstoff vom Schmelzp. 141° angesprochen werden. In Rücksicht auf die oben berührten Verhältnisse kann der Fall hier so liegen, daß der Körper vom Schmelzp. 166°—168° der Di-o-tolylthioharnstoff (vom Schmelzp. 165° nach Angabe) und derjenige vom Schmelzp. 176°—178° der Di-p-tolylthioharnstoff (vom Schmelzpunkt 176°) ist.

[2]) Ann. Chem. 190, 122.

[3]) Ber. 25, 3098.

[4]) Dies. Journ. [2] 53, 468.

Di-p-tolylthioharnstoff und Phenylhydrazin.

Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid,

$$C_7H_7NH.C.SH$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_5$$

5 g Di-p-tolylthioharnstoff in Eisessig wurden mit 1 Mol. Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben erhitzt. Es schieden sich nach längerem Stehen aus der essigsauren Lösung Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzp. 165° zeigten und nach ihrem Stickstoffgehalte sich als Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid erwiesen.

0,1666 g Substanz gaben 24,3 ccm N bei 21° und 757 mm Druck = 16,53% N.

Berechnet auf $C_{14}H_{15}N_3S$:
N 16,34%.

Der Körper zeigte also eine Abweichung von dem von Marckwald[1]) aus p-Tolylsenföl und Phenylhydrazin dargestellten Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid, insofern er auch bei öfterem Umkristallisieren den Schmelzp. 165° beibehielt (der Marckwaldsche Körper in seiner β-Verbindung schmolz bei 176°). Es gelang nicht, den Körper von 165° durch Schmelzen oder durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure in den höher schmelzenden Körper überzuführen.

Phenyl-p-tolylthioharnstoff und Phenylhydrazin.

Ein Erhitzen der Komponenten für 10 Minuten in Eisessiglösung vollendete die Reaktion, die unter Anilinabspaltung vor sich geht. Es wird also auch hier das Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid erhalten. Nach dem Erkalten des Ansatzes scheidet sich dieses in feinen Nadeln aus. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, behielt der Körper, genau wie bei dem vorhergehenden Versuch, den Schmelzp. 165°, der also gegenüber dem sonst angegebenen um 10° zu tief liegt, doch gab auch hier die Analyse stimmende Werte.

---

[1]) Ber. 25, 3098.

0,1348 g Substanz lieferten 20,3 ccm N bei 21° und 750 mm Druck.
0,2013 g Substanz gaben 0,4817 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
C	65,37	65,26 %
H	5,83	5,80 „
N	16,34	16,88 „.

Die Ansätze brauchen zur Beendigung etwas längere Zeit, wenn sie in alkoholischer Lösung durchgeführt werden, doch verlaufen sie in demselben Sinne wie der beschriebene.

Der Versuch mit Phenyl-o-tolylthioharnstoff konnte in derselben Zeitdauer wie bei der vorigen Reaktion, bei welcher Alkohol als Lösungsmittel Verwendung fand, ausgeführt werden. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte beim Erkalten das Phenyl-o-tolylthiosemicarbazid in feinen Nadeln vom Schmelzp. 156° aus.

0,1274 g Substanz gaben 19,1 ccm N bei 20° und 748 mm Druck = 16,85 % N.

Berechnet auf $C_{14}H_{15}N_3S$:
N 16,34 %.

Die Mutterlauge des Ansatzes zeigte auch hier wieder deutlich das verdrängte Anilin.

Führte man die vorstehende Reaktion in Eisessiglösung aus, so gelangte man wieder bedeutend schneller zum Ende der Reaktion, als bei der in Alkohol ausgeführten Probe. Auch hier kristallisierte der Körper aus der essigsauren Lösung direkt vom Schmelzp. 156° aus.

Sulfocarbanilid und Methylphenylhydrazin.

5 g des Sulfoharnstoffes wurden mit einer Lösung von 2,7 g asym. Methylphenylhydrazin in Eisessig eine halbe Stunde lang erhitzt. Da nach dem Erkalten keine Ausscheidung erfolgte, wurde dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in kristallinischer Form herbeigeführt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzp. 154° erzielt. Dieses Diphenylmethylthiosemicarbazid stimmt in seinen

Eigenschaften mit dem in der Literatur angegebenen überein, es ist von E. Fischer aus Phenylsenföl dargestellt worden.

0,1176 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 18° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
N = 16,34	16,25 %.

Guanylphenylthioharnstoff und Phenylhydrazin.

Der nötige Thioharnstoff wurde nach den Angaben von Bamberger aus Phenylsenföl und Guanidincarbonat dargestellt. Um das Guanylderivat mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen, mußte ein Überschuß des letzterer angewendet werden, da die Einwirkung nur sehr schwer vonstatten ging. Das Reaktionsprodukt stellte das Diphenylthiosemicarbazid vom Schmelzp. 176° vor.

0,1725 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 21° und 755 mm Druck.
0,1600 g Substanz gaben 0,3797 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5NH.CSNHNHC_6H_5$:	Gefunden:
C	64,19	64,72 %
H	5,35	5,82 „
N	17,28	17,34 „.

Das Phenylhydrazin bewirkt also hier die Verdrängung der Guanidingruppe, es war aber, in Analogie mit dem Verhalten des Phenyl-p-tolylthioharnstoffs, vielmehr eine Eliminierung des Anilinrestes erwartet worden.

Dresden, den 18. August 1906.

Beitrag zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Kohle;

von

Wilhelm Vaubel.

In einer Reihe von Abhandlungen, die in meinem Lehrbuche der theoretischen Chemie zusammengefaßt sind, habe ich gezeigt, daß bei gewissen Vorgängen ein Teil der chemischen Affinität in Wirkung tritt, den ich mit dem Namen Gravitoaffinität bezeichnete. Es gelten hierfür folgende Sätze:

1. Die Gravitoaffinität ist der Teil der chemischen Affinität, deren Wirksamkeit durch die Masse bezw. durch das Gewicht des betreffenden Atoms oder Moleküls bedingt ist.

2. Die Gravitoaffinität zeigt in ihrer Wirksamkeit dasselbe Verhalten wie die Gravitation, d. h. die Gravitoaffinität ist direkt proportional der Masse. Ob sie umgekehrt proportional der Entfernung ist, bedarf erst noch der Untersuchung.

3. Der Beweis für die direkte Proportionalität von Gravitoaffinität und Gewicht ist durch die Untersuchungen über die Dissoziationswärmen sowie die Reaktionswärmen bei Ausfällungen erbracht worden.

Beispiele waren:

		Dissoziationswärme	
	Mol.-Gew.	beobachtet	berechnet
$J_2 = 2J$	254	285	285
$N_2O_4 = 2NO_2$	92	106	104,9
$Cu_2 = Cu—Cu$	$^1/_2$ 63 × 2	72	72
$Hg_2 = Hg—Hg$	$^1/_2$200 × 2	228	228

		Reaktionswärme	
	Mol.-Gew.	beobachtet	berechnet
Ag + J = AgJ	235	264	263,7
Ag + Br = AgBr	188	210,9	197,7
Ag + Cl = AgCl	143,5	158	161
Hg + S = HgS	232	296	260,8
Cu + S = CuS	15,7	132	107,2

Die unter „berechnet“ angeführten Werte sind durch Multiplikation des Molekulargewichtes mit dem Gravitoaffinitätsfaktor 1,12 erhalten worden.

Bei der Absorption von Gasen durch Kohle wird Wärme frei. Es lag nahe, diese Absorptionswärme ebenfalls auf die Wirkung der Gravitoaffinität zu beziehen, da es sich bei diesem Vorgang doch allem Anschein nach um eine sog. molekulare Anlagerung handelt.

Wie man schon früher bestrebt war, durch Vergleich dieser Absorptionswärmen mit der Verflüssigungs- oder Lösungswärme eine Erklärung für das Auftreten der Absorptionswärme zu finden, zeigen z. B. die Arbeiten von Favre.[1]) Diese Vergleiche führten zu keinem Resultate. Legen wir aber die oben angeführten Sätze über die Gravitoaffinität zugrunde, so können wir mit Hilfe des Gravitoaffinitätsfaktors bemerkenswerte Resultate erhalten.

Nachstehend seien zunächst die Beobachtungen von Chappuis[2]) über die Absorption von verschiedenen Gasen durch Holzkohle wiedergegeben, soweit sie hier in Frage komme. Angewandt wurden immer je 2.85 g Holzkohle, und die Beobachtungen der Absorptionswärmen wurden für die verschiedensten Volumina durchgeführt. Es wurden beobachtet für 1 ccm von

CO_2	0,3194 cal	SO_2	0,6148 cal	NH_3	0,4499 cal
	0,3038 „		0,5101 „		0,3860 „
	0,3194 „		0,4705 „		0,4358 „
	0,3116 „		0,4867 „		0,3779 „
	0,2187(?)„		0,5696 „		0,4910 „
	0,3113 „		0,4842 „		0,3989 „
	0,3252 „	Mittel:	0,5226 cal		0,3586 „
	0,3147 „				0,3701 „
Mittel:	0,3351 ca	CH_3Cl	0,4861 cal		0,3630 „
			0,4762 „		0,3488 „
			0,4770 „		0,3298 „
		Mittel:	0,4781 cal	Mittel:	0,3918 cal

Außerdem liegen noch folgende Beobachtungen von Favre (a. a. O.) vor. Die auf 1 g kondensiertes Gas entwickelten Wärmemengen betragen für

[1]) Favre, JB. 1874, S. 110. Ann. Chim. 1, 209 (1874).
[2]) Chappuis, JB. 1883, S. 129.

HCl	274 cal	HJ	173 cal
HBr	191 „	N_2O	169 „

Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, daß bei dieser Absorption allein die Gravitoaffinität in Wirksamkeit tritt, so können wir mit Hilfe des Gravitoaffinitätsfaktors und der gemachten Beobachtungen die Größe der zu erwartenden Molekularverbindung berechnen.

Es ergibt sich:

Für CO_2: 1 ccm CO_2 . . . . . 0,3351 cal,
22,37 l (= 44 g CO_2) . . 74,962 k (1 k = 100 g cal);
75 : 1,12 (Gravitoaffinitätsfaktor) = 66,98,
$CO_2 + C_2 = 44 + 24 = 68$.

Danach tritt je 1 Grammolekül CO_2 mit 2 Atomen Kohlenstoff in Bindung.

Für SO_2: 1 ccm SO_2 . . . 0,5226 cal,
64 g SO_2 . . . 116,9 k,
116,9 : 1,12 = 104,4,
$SO_2 + C_3 = 64 + 36 = 100$,
$SO_2 + C_4 = 64 + 48 = 112$.

Für CH_3Cl: 1 ccm . . . . . 0,4781 cal,
50,5 g . . . 106,95 k,
106,95 : 1,12 = 95,5
$CH_3Cl + C_3 = 50,5 + 36 = 86,5$
$CH_3Cl + C_4 = 50,5 + 48 = 98,5$

Für NH_3: 1 ccm . . . . . 0,3918 cal,
17 g . . . 71,54 k,
71,54 : 1,12 = 63,8
$NH_3 + C_4 = 17 + 48 = 65$.

Für HCl: 1 g . . . . . 274 cal,
36,5 g . . . 100,0 k,
100 : 1,12 = 89,3
$HCl + C_4 = 36,5 + 48 = 84,5$.

Für HBr: 1 g . . . . . 191 cal,
81 g . . . . . 154,7 k,
154,7 : 1,12 = 138,
$HBr + C_4 = 81 + 48 = 129$.

Für HJ: 1 g . . . . . 173 cal,
128 g . . . 221,4 k,
221,4 : 1,12 = 197,9,
$HJ + C_4 = 128 + 48 = 176$.

Für N_2O: 1 g . . . . . 169 cal,
44 g . . . . . 74,36 k,
74,36 : 1,12 = 66,4,
$N_2O + C_2 = 44 + 24 = 68$,
$N_2O + C_3 = 44 + 36 = 80$.

Wenn man von kleinen Unstimmigkeiten absieht, die auch zum großen Teil durch Fehler in den Beobachtungen bedingt sein mögen, läßt sich aus diesen Beobachtungen und Berechnungen schließen:

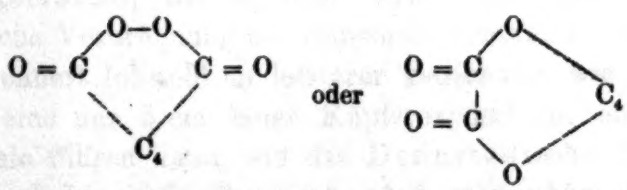
1. Daß bei der Absorption von SO_2, NH_3, CH_3Cl, HCl sich je 1 Grammolekül des Gases mit 4 Atomen C vereinigt, sowie daß bei der Absorption von CO_2 und N_2O sich je 2 Grammoleküle mit je 4 Atomen C vereinigen.

2. Daß die Kohlenstoffmolekel in dieser Kohlensorte aus 4 Atomen oder einem Vielfachen davon besteht.

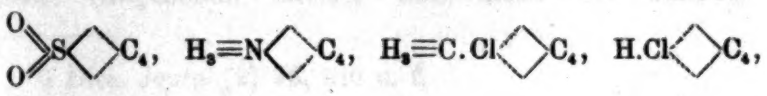
Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit einer anderen von mir ausgeführten Berechnung, wonach die Molekulargröße der amorphen Kohle sich zu 23,3 also 24 C berechnet.[1])

3. Daß mithin auch die Absorption der Gase durch die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Molekel begrenzt ist.

Da auf 24 Atome = 1 Molekül Kohlenstoff 12 Moleküle CO_2 und N_2O und 6 Moleküle NH_3, SO_2, CH_3Cl und HCl kommen, muß also eine entsprechende Zahl freier Valenzen in der Kohlenstoffmolekel vorhanden sein oder doch leicht eine entsprechende Umlagerung stattfinden können. Denkt man sich die Anlagerung von CO_2 oder N_2O in folgender Weise:



und die der anderen Gase nach beifolgenden Formeln



[1]) Vaubel, dies. Journ. [2] 55, 542 (1897). Zeitschr. angew. Chem. 13, 60, 520 (1900) Theor. Chem. I, 381.

HCl	274 cal	HJ	173 cal
HBr	191 „	N_2O	169 „

Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, daß bei dieser Absorption allein die Gravitoaffinität in Wirksamkeit tritt, so können wir mit Hilfe des Gravitoaffinitätsfaktors und der gemachten Beobachtungen die Größe der zu erwartenden Molekularverbindung berechnen.

Es ergibt sich:

Für CO_2: 1 ccm CO_2 . . . . 0,3351 cal,
22,37 l (= 44 g CO_2) . . 74,962 k (1 k = 100 g cal);
75 : 1,12 (Gravitoaffinitätsfaktor) = 66,98,
$CO_2 + C_2 = 44 + 24 = 68$.

Danach tritt je 1 Grammolekül CO_2 mit 2 Atomen Kohlenstoff in Bindung.

Für SO_2: 1 ccm SO_2 . . . 0,5226 cal,
64 g SO_2 . . . 116,9 k,
116,9 : 1,12 = 104,4,
$SO_2 + C_3 = 64 + 36 = 100$,
$SO_2 + C_4 = 64 + 48 = 112$.

Für CH_3Cl: 1 ccm . . . . 0,4781 cal,
50,5 g . . . 106,95 k,
106,95 : 1,12 = 95,5
$CH_3Cl + C_3 = 50,5 + 36 = 86,5$
$CH_3Cl + C_4 = 50,5 + 48 = 98,5$

Für NH_3: 1 ccm . . . . 0,3918 cal,
17 g . . . 71,54 k,
71,54 : 1,12 = 63,8
$NH_3 + C_4 = 17 + 48 = 65$.

Für HCl: 1 g . . . . . 274 cal,
36,5 g . . . 100,0 k,
100 : 1,12 = 89,3
$HCl + C_4 = 36,5 + 48 = 84,5$.

Für HBr: 1 g . . . . . 191 cal,
81 g . . . . . 154,7 k,
154,7 : 1,12 = 138,
$HBr + C_4 = 81 + 48 = 129$.

Für HJ: 1 g . . . . . 173 cal,
128 g . . . 221,4 k,
221,4 : 1,12 = 197,9,
$HJ + C_4 = 128 + 48 = 176$.

Für N_2O: 1 g . . . . . 169 cal,
44 g . . . . . 74,36 k,
74,36 : 1,12 = 66,4,
$N_2O + C_3 = 44 + 24 = 68$,
$N_2O + C_5 = 44 + 36 = 80$.

Wenn man von kleinen Unstimmigkeiten absieht, die auch zum großen Teil durch Fehler in den Beobachtungen bedingt sein mögen, läßt sich aus diesen Beobachtungen und Berechnungen schließen:

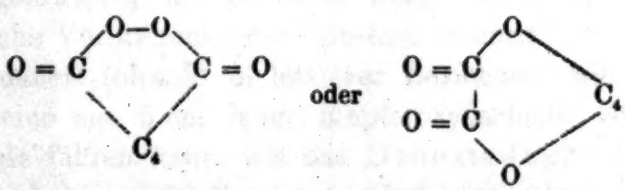
1. Daß bei der Absorption von SO_2, NH_3, CH_3Cl, HCl sich je 1 Grammolekül des Gases mit 4 Atomen C vereinigt, sowie daß bei der Absorption von CO_2 und N_2O sich je 2 Grammoleküle mit je 4 Atomen C vereinigen.

2. Daß die Kohlenstoffmolekel in dieser Kohlensorte aus 4 Atomen oder einem Vielfachen davon besteht.

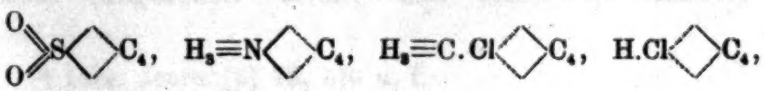
Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit einer anderen von mir ausgeführten Berechnung, wonach die Molekulargröße der amorphen Kohle sich zu 23,3 also 24 C berechnet.[1])

3. Daß mithin auch die Absorption der Gase durch die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Molekel begrenzt ist.

Da auf 24 Atome = 1 Molekül Kohlenstoff 12 Moleküle CO_2 und N_2O und 6 Moleküle NH_3, SO_2, CH_3Cl und HCl kommen, muß also eine entsprechende Zahl freier Valenzen in der Kohlenstoffmolekel vorhanden sein oder doch leicht eine entsprechende Umlagerung stattfinden können. Denkt man sich die Anlagerung von CO_2 oder N_2O in folgender Weise:



und die der anderen Gase nach beifolgenden Formeln



[1]) Vaubel, dies. Journ. [2] 55, 542 (1897). Zeitschr. angew. Chem. 13, 60, 520 (1900) Theor. Chem. I, 381.

so binden sich die letzteren direkt mit je 2 Valenzen an die Kohlenstoffmolekel, während CO_2 und N_2O sich erst aneinander lagern. Es würden also in der Kohlenstoffmolekel von 24 Atomen je 12 Valenzen für die Anlagerung der Gasmolekeln zur Verfügung stehen müssen.

Zum Schlusse sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß auch die bisherigen Beobachtungen über die absoluten Mengen der absorbierten Gase mit diesen Ausführungen in guter Übereinstimmung stehen. So absorbieren z. B. 1,57 g Kohle im Maximum 178 ccm NH_3. Nimmt man 80% reinen Kohlenstoff an, so ergeben sich hiernach für 48 g Kohlenstoff 6,2 g NH_3, während nach obiger Theorie 17 g aufgenommen werden können. Es ist aber niemals eine größere Aufnahme beobachtet worden, als der von mir entwickelten Annahme entspricht.

Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse;

von

J. Marek.

Auf die Dennstedtschen[1]) Bemerkungen zu meinem obigen Aufsatz[2]) möchte ich folgendes erwidern:

Wer das Dennstedtsche Verfahren kennt und meinen erwähnten Aufsatz durchgesehen hat, der wird sich überzeugen können, daß ich von der Dennstedtschen Anordnung nur seine Eisatzröhre beibehalten habe (was ich a. a. O. S. 363 und 364 genügend hervorhob), denn die Verwendung von Silber und Bleihyperoxyd bei der Elementaranalyse von halogen-, stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen ist ja doch schon seit Kopffer (1877) bekannt.

Es ist richtig, daß Platin oder Palladium „mehr durch Beschleunigung der Reaktion und durch Erniedrigung der Entzündungstemperatur, als durch Aufnahme und Übertragung von Sauerstoff wirken", was wohl zumeist in der Technik volle Beachtung finden mag, aber bei der organischen Elementaranalyse, wo man nur etwa 0,15 g Substanz zu verbrennen hat, kommt es gerade nicht darauf an, wenn man eine etwas höhere Hitze gebraucht, als es sonst nötig wäre oder, wenn die eigentliche Verbrennung der Substanz eventuell etwa 5 Minuten länger dauert (obwohl in letzterer Beziehung, wie ich gezeigt habe[3]) eine nur 5 cm lange Kupferoxydschicht ebenso rasch zum Ziele führen kann, wie das Dennstedtsche Platinblech).

Ich habe mich überzeugt, daß man ohne die Asbestschicht (abgesehen davon, daß diese die beliebig lange

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 570 u. f.

[2]) Daselbst S. 359 flg.

[3]) Daselbst 73, 368. A. I, 1 u. 2; II, 1 u. III, 2; S. 369, IV, 1, V, a. 1 u. 2 und S. 370, VI, 1.

Benutzung der Verbrennungsröhre bedingt), nicht im Stande wäre, bei der Verwendung so kurzer Kupferoxydschicht und und bei einer Dauer der eigentlichen Verbrennung der Substanz von 10 bis 15 Minuten genügend genaue Analysenresultate (für wissenschaftliche Zwecke) zu erhalten.

Mir war wohl aus meinen eigenen Versuchen kekannt, daß auch eine nur 2 cm lange Kupferoxydschicht für gewöhnlich und in den meisten Fällen leidlich genügt, aber ich habe dennoch eine solche von 5 cm Länge gewählt, um dadurch — für alle Fälle und bei allen Substanzen — eine event. unvollkommene Verbrennung derselben sicher zu vermeiden und für die richtige Einstellung der Vergasung der Substanz auf den gegebenen Sauerstoffstrom — wie dies das Dennstedtsche Verfahren erheischt — fast gar keine Sorge tragen zu brauchen.

Ein vorn ausgezogenes Verbrennungsrohr (wie ein solches schon Berzelius, Löwe, Mitscherlich und Kopffer verwendeten) eignet sich aus bekannten Gründen, für wissenschaftliche Zwecke, noch immer besser, als ein mit einem gewöhnlichen Kautschukstopfen versehenes Rohr. Ob sich die, nach der Ditmarschen Vorschrift[1]) bereiteten Kautschukstopfen diesbezüglich besser bewähren werden, ist noch abzuwarten.

Muß man die Kupferoxydrolle aus irgend einem Grunde aus dem einerseits ausgezogenen Rohre entfernen, so braucht man nur mit einem Drahthaken die an der Kupferoxydrolle befestigte Platinschlinge zu fassen und die Kupferoxydrolle herauszuziehen, was leicht gelingt, weil diese nur so fest im Rohre zu sitzen braucht, daß sie, bei senkrechter Stellung des Rohres, gerade nicht rutscht.

Was die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel nach der Dennstedtschen Methode betrifft, so sind, angesichts der durch H. Hermann aufrecht erhaltenen[2]) — für die Dennstedsche Bestimmungsart nicht gerade günstigen

---

[1]) Gummi-Zeitung 20, 485 (1906), durch Chem. Centralbl. 1906, I, 1288.

[2]) Z. analyt. Chem. 45, 236 (1906).

— Befunde[1]), darüber noch weitere Arbeiten abzuwarten, bevor man diesbezüglich ein endgültiges Urteil wird fällen können.

Wenn ich beispielsweise angegeben habe, man soll das Bleisuperoxyd auf 180°—200° erhitzen (was für die übliche Anordnung vollkommen genügt), so wollte ich damit nicht sagen, daß man es nicht höher erhitzen darf, da mir ja bekannt war, daß Dennstedt bei seinem Verfahren das Bleisuperoxyd ohne Schaden bis auf 300° erhitzt hat.[2])

Das Einsatzrohr habe ich darum verkürzt, damit ich an das Schiffchen statt eines sonst langen (für die von Dennstedt vorgeschriebene Länge des Einsatzrohres), einen ganz kuzen Platinhaken befestigen kann, um auf diese Weise nicht ein übermäßig langes Wägerohr gebrauchen zu müssen (zum Abwägen der Substanz im Schiffchen).

Verpuffungen habe ich, trotz des Zwischenraumes (CuO-Einsatzrohr) und der manchmal schnellen Verbrennung (in 10 bis 15 Minuten) der Substanz, nur hier und da beobachtet.[3]) Diese beeinflußten jedoch die Genauigkeit der Resultate nicht[4]), geschweige, daß sie den Verlust einer Analyse zur Folge hätten.

Ob die Dennstedtsche doppelte Sauerstoffzuleitung[5]) oder meine diesbezügliche Vorrichtung[6]) praktischer ist — darüber zu urteilen, wollen wir auch unseren Fachgenossen überlassen!

Will man sich, bei der Verbrennung solcher Stoffe, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur nicht nur leicht flüchtig sind, sondern auch — mit Sauerstoff gemengt — ein explosives Gemisch liefern, der Mühe unausgesetzter Aufsicht und Regulierung der Temperatur unter dem Einsatzrohre entheben, so ist leicht einzusehen, daß der etwas modifizierte Dimroth-Wislicenussche Apparat — wenn er auch

---

[1]) Z. analyt. Chem. 44, 686 (1905).
[2]) Daselbst 42, 417 (1903).
[3]) Dies. Journ. [2] 73, 364.
[4]) Daselbst S. 368 (III, 3) und S. 369 (V, b, 1).
[5]) Ber. 38, 3780 (1905).
[6]) Dies. Journ. [2] 73, 364—365.

einen Dreiweghahn trägt — weit besser und sicherer zu gebrauchen ist, als das Einsatzrohr.

Da sich noch die meisten Chemiker — was auch Dennstedt zugeben muß — bei der Elementaranalyse der Kupferoxydmethode bedienen, so kann und wird es auch an Versuchen dieselbe zu verbessern nicht fehlen, wenn auch Herr Dennstedt die diesbezüglichen Bemühungen als „unnötige Verschwendung“ von „Scharfsinn, Fleiß, Mühe und Arbeit“ betrachtet.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

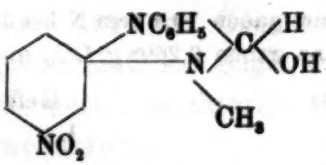
LXXXII. Zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitramidodiphenylamin;

von

R. von Walther und **A. Kessler.**

(Schluß.) [1])

N'-Phenyl-N-Methyl-m-Nitrobenzimidazolol,

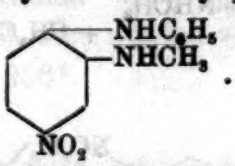


Wurde die kalte Lösung des N'-Phenyl-m-Nitrobenzimidazoljodmethylates in Wasser mit wenig Natronlauge versetzt, so fiel sogleich ein intensiv gelber Körper, der mit Äther leicht aufgenommen werden konnte. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben feine gelbe Nädelchen, die in Eisessig sehr leicht löslich waren, schwerer in heißem Benzol und Alkohol. Zur Reinigung wurde das Phenylmethylnitrobenzimidazolol aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert. Die gelben Nadeln zeigten den Schmelzp. 200°.

0,0957 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 26° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
N = 15,52	15,4 %

m-Nitro-N'-Phenyl-N-Methylphenylendiamin,



Zur Hydrolyse wurde direkt das vorherbeschriebene Jodmethylat verwendet. Versetzte man seine alkoholische Lösung

[1]) Vergl. S. 188 flg.

mit wenig gepulvertem Ätzkali, so trat als Zeichen der Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur eine intensive Rotfärbung der Lösung ein. Durch kurzes Erhitzen wurde der rote Ton noch dunkler, und durch Wasserzugabe fiel das disubstituierte Nitrodiamin in prächtigen schillernden, roten Blättchen. Eisessig sowie Salzsäure nahmen es leicht mit gelber Farbe auf, desgleichen Benzol. Eisenchlorid rief in der salzsauren Lösung einen Farbenumschlag, wie er bei nichtnitrierten o-Diaminen beobachtet wird, nicht hervor, wohl aber schied sich nach längerem Stehen der Lösung ein gelber Körper ab, der wohl ein Diamidophenazin vorstellte.

Zur Reinigung wurde das Nitrodiamin verschiedene Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 155°—156°.

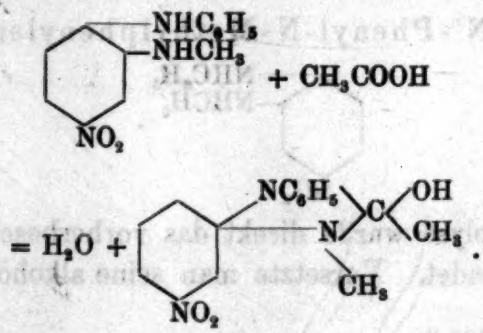
I. 0,1231 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 23° und 738 mm Druck.
II. 0,1113 g Substanz gaben 0,2608 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,13	—	63,91 %
H = 5,38	—	5,74 „
N = 17,31	17,24	— „.

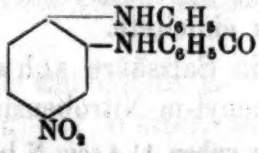
Überführung des Diamins in ein Benzimidazolol.

Wurde das so erhaltene Nitrophenylmethylphenylendiamin in essigsaurer Lösung kurze Zeit mit wenig Essigsäureanhydrid erhitzt, so schied Wasser aus der erkalteten Lösung einen gelben Körper ab, der sich identisch erwies mit dem früher dargestellten N′-Phenyl-N-μ-Dimethyl-m-Nitrobenzimidazolol. Wurde er aus Benzol umkristallisiert, so schmolz er bei 206°.

Der Vorgang wird durch folgende Formel erklärt:



p-Nitro-o-Aminobenzoyldiphenylamin[1]),



Die berechneten Mengen Benzoësäureanhydrid und Nitramidodiphenylamin in alkoholischer Lösung wurden am Steigrohr erhitzt. Aus der roten Flüssigkeit schieden sich nach kurzem Kochen in reichlicher Menge gelbe Nadeln aus. Nach dem Abkühlen, wobei weitere Mengen des Reaktionsproduktes fielen, wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Aus Weingeist wurden gelbe Nadeln vom Schmelzp. 202° erhalten. Aus Eisessig läßt sich Nitroaminobenzoyldiphenylamin gleichfalls gut umkristallisieren. In Salzsäure löste es sich auch nach langem Kochen nicht im Gegensatz zu den schon beschriebenen Acidylverbindungen, dagegen löste auch das Benzoylderivat sich mit dem charakteristischen violetten Ton in konzentrierter Schwefelsäure.

I. 0,1033 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 16° und 739 mm Druck.
II. 0,1299 g Substanz gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 68,43	—	68,40 %
H = 4,53	—	4,99 „
N = 12,64	12,62	— „.

Da das Nitrobenzoylaminodiphenylamin durch bloßes Kochen mit Salzsäure nicht verändert wurde, so wurde es mit konzentrierter Salzsäure drei Stunden lang im Rohr auf ca. 150° erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte danach in der grüngefärbten Salzsäure schmutzig gefärbte, ziemlich derbe Kristalle, die nach dem Absaugen den Schmelzp. 235°—236° zeigten, wobei Zersetzung stattfand. Aus Eisessig, worin der Körper heiß sehr leicht löslich war, wurden silberglänzende Nädelchen erhalten. Schmelzp. 236°.

[1]) Muttelet, Bull. [3] 17, 866, erhielt den Körper in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 201°—202° durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die benzolische Lösung des Nitramidodiphenylamins in der Kälte.

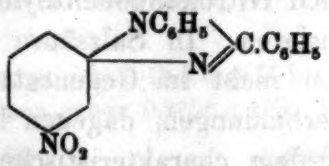
Denselben Körper erhielt man auch, wenn man in die warme Benzollösung des freien Nitrodiphenylbenzimidazoles trockenes Salzsäuregas einleitete.

Es lag also das in Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrat des N′-μ-Diphenyl-m-Nitrobenzimidazoles vor.

I. 0,1018 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 22° und 731 mm Druck.
II. 0,1324 g Substanz gaben 0,0525 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_3O_2Cl$:	Gefunden: I.	II.
C = 11,97	12,17	— %
H = 10,08	—	9,80 „.

N′-μ-Diphenyl-m-Nitrobenzimidazol,



Schon beim Versuch, es aus Alkohol umzukristallisieren, zersetzte sich das Chlorhydrat: es fiel beim Erkalten das freie Benzimidazol aus. Auch durch Digerieren mit heißem Wasser wurde die Salzsäure abgespalten. Auf erstere Weise wurde das Diphenylnitrobenzimidazol in weißen Nadeln erhalten, die bei 181°—182° schmolzen.

Muttelet[1]), der als Schmelzpunkt 181° angibt, erhielt diesen Körper durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitramidodiphenylamin bei 220° im Einschluß.

In Säuren war das Benzimidazol ziemlich schwer löslich. In Alkalien zeigte es in der Hitze einige Löslichkeit.

0,1203 g Substanz gaben 0,3183 g CO_2 und 0,459 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 72,35	72,16 %
H = 4,15	4,26 „.

Wie mit Salzsäure im Einschluß, so konnte auch mit Schwefelsäure das Nitroaminobenzoyldiphenylamin verseift werden. Jedoch war dieses Verfahren von wechselndem Erfolge begleitet. Es war offenbar eine ganz bestimmte Kon-

[1]) Bull. [3] 17, 870.

zentration der Säure nötig; außerdem spielte ersichtlich die Temperatur und auch die Dauer des Erhitzens eine ausschlaggebende Rolle.

Verdünnte man die tiefviolette, kalte, schwefelsaure Lösung der Benzoylverbindung mit Wasser, so fiel die Acidylverbindung wieder aus, während bei längerem Erhitzen der nicht verdünnten Lösung und danachfolgende Zugabe von Wasser auch Alkalien nichts fällten.

Am besten wurde das Nitrobenzoylaminodiphenylamin mit etwa der dreifachen Menge verdünnter Schwefelsäure circa 10 Minuten lang auf 100° gehalten und dann allmählich mit dem gleichen Volum konzentrierter Säure versetzt. Die Benzoylverbindung ging schließlich in Lösung und wurde nun so lange auf 100° gehalten, bis die violette Färbung einem grünen Tone wich. Nach dem Erkalten wurde noch etwas mit Wasser verdünnt und dann mit einem Alkali gefällt, wobei sich das Diphenylnitrobenzimidazol in weißen Nädelchen abschied vom Schmelzp. 181°—182°.

Von vielen auf gleiche Weise gemachten Ansätzen gelangen jedoch nur wenige, und diese gaben keine gute Ausbeute.

Einfacher und sicherer war ein dritter Weg, der von Nitramidodiphenylamin direkt zum Benzimidazol führte, wenn auch hier die Ausbeute gegen die des Salzsäureverfahrens zurückblieb.

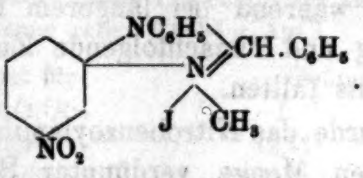
Es wurde das Nitramidodiphenylamin mit der berechneten Menge Benzoësäureanhydrid gut verrieben und dann im Ölbade längere Zeit erhitzt. Schon bei 100° zeigte das Entweichen von Benzoësäure, die sich an dem oberen Teile des Reaktionsgefäßes wieder absetzte, die beginnende Reaktion an.

Die Temperatur wurde dann noch bis 180° gesteigert und längere Zeit auf dieser Höhe gehalten.

Die gelbgefärbte Schmelze wurde mit heißem Alkohol aufgenommen, der auch zum Umkristallisieren diente. Das Produkt war sichtlich noch durch die stark färbende Benzoylverbindung etwas verunreinigt, was sich auch bei der Schwefelsäurereaktion zeigte. Jedoch konnte öfteres Umkristallisieren

aus wenig Alkohol schließlich die Acidylverbindung wegen ihrer geringeren Löslichkeit zurückhalten, so daß die ziemlich farblosen Nadeln den Schmelzp. 181°—182° zeigten.

N′-μ-Diphenyl-m-Nitrobenzimidazoljodmethylat,



Um an das Diphenylnitrobenzimidazol Methyljodid anzulagern, wurde auch hier das gelegentlich schon besprochene Verfahren angewendet. Es resultierte auch hier ein einheitliches Produkt, das in schwach gelbgefärbten Nadeln den erstarrten Röhreninhalt bildete. In Benzol und Äthylalkohol war das Jodmethylat sehr schwer löslich. Aus Methylalkohol wurden gelbe Nadeln erhalten, die bei 260° anfingen unter Zersetzung zu schmelzen.

Eine Jodbestimmung zeigte, daß auch hier ein Monojodmethylat vorlag.

0,1815 g Substanz gaben 0,0933 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_3O_2J$:	Gefunden:
J = 27,76	27,78 %.

Um die

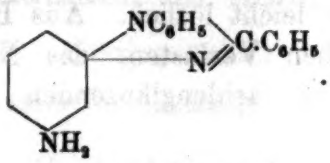
Hydrolyse des N′-μ-Diphenyl-m-Nitrobenzimidazoles

zu bewirken, wurde das Jodmethylat in Methylalkohol heiß gelöst und pulverisiertes Ätzkali zugegeben, worauf sich die Lösung rot färbte. Eine nach kurzer Zeit durch Wasserfällung entnommene Probe zeigte jedoch eine gelbe Farbe und den Schmelzp. 190°. Vielleicht lag das Karbinol vor.

Die Lösung wurde nun möglichst eingeengt und noch zwei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Wurde nun mit Wasser gefällt, so erschienen gelbrote Blättchen, die allerdings etwas heller schienen als die früher erhaltenen Kristalle des Diamins und etwas tiefer schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol jedoch stieg der Schmelzpunkt auf 154°—155°, wenn auch die Blättchen an Intensität der

Farbe noch etwas zurückblieben. Offenbar jedoch lag das m-Nitro-N′-Phenyl-N-Methylphenylendiamin vor, wenn wohl auch nicht ganz rein.

N′-μ-Diphenyl-m-Aminobenzimidazol,



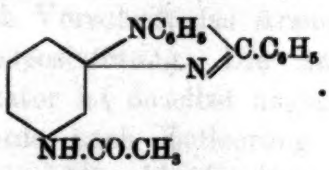
Um das Diphenylnitrobenzimidazol zu reduzieren, wurde die salzsaure Suspension des Körpers, der etwas Alkohol zugegeben war, allmählich mit Zinkstaub versetzt und erhitzt. Nach kurzer Zeir waren die schwer löslichen Nädelchen des Nitrokörpers verschwunden und es blieb eine farblose Lösung, die vom ungelösten Zink abfiltriert wurde. Um die freie Base zu erhalten, wurde die kalte Lösung mit Natronlauge versetzt, die im Überschuß das Zinkhydroxyd wieder löste. Dann wurde mit Äther und etwas Essigester die Base aufgenommen, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sich in weißen Nädelchen abschied. Nach dem Reinigen aus verdünntem Alkohol zeigten sie den Schmelzp. 191°—192°.

Muttelet[1]) erhielt diesen Körper durch Reduktion des Nitrobenzimidazols mit Zinn und Salzsäure und gibt als Schmelzp. 191° an.

0,1084 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 24° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$:	Gefunden:
N = 14,76	14,90 %.

N′-μ-Diphenyl-m-Aminoacetylbenzimidazol,



Wurde das Diphenylaminobenzimidazol mit Essigsäureanhydrid versetzt, so fand unter Erwärmung Lösung statt, die

[1]) Bull. [3] 17, 873.

jedoch, wenn man nicht zuviel zugesetzt hatte, bald in filzigen Nadeln erstarrte. Zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids wurde auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt und das Acetylderivat mit heißem verdünnten Alkohol aufgenommen, aus dem es nur ziemlich verschmiert zu erhalten war. In Eisessig war es sehr leicht löslich. Aus Benzol wurde, wenn auch unter ziemlichen Verlusten, das N′-μ-Diphenylaminoacetylbenzimidazol in seidenglänzenden Nadeln erhalten. Schmelzp. 254°.

0,0852 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
N = 12,87	13,03 %.

Dresden, den 11. August 1906.

Hydrolyse von Ammoniumsalzen;

von

Alex. Naumann und **Adolf Rücker.**

(Hierzu 4 Tafeln.)

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Gießen.)

I. Versuchsverfahren.

Nach dem vorbeschriebenen Versuchsverfahren [1]) wurde die Hydrolyse einiger Ammoniumsalze beim Siedepunkt ihrer wäßrigen Lösungen bestimmt.

Als Abweichungen der beschriebenen Arbeitweise seien erwähnt die notwendige Kühlung der Auffangebürette und eine mit titrierter Säure beschickte Vorlage, durch welche die aus dem Kolben entweichende Luft geleitet wurde. Das abwärts gebogene Ende des Verdichtungsrohres war durch einen geraden Vorstoß mit der Bürette verbunden und an einem seitlichen Ansatzrohre des Vorstoßes eine rechtwinklige Röhre angebracht, die in die Vorlage tauchte.

Die Bestimmung des Gehaltes der Destillate an Ammoniak geschah maßanalytisch durch Titration mit $^1/_1$ n- bezw. $^1/_{10}$ n-Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Bei sehr ammoniakhaltigen Destillaten wurde der Inhalt der Bürette in Wasser fließen lassen und der austretende Strahl des Destillates sogleich mit einem Wasserstrahl vereinigt. Wurde der Ammoniakgehalt der Destillate sehr gering, so daß mit $^1/_{100}$ n-Säure titriert werden mußte, so geschah dies in Glasflaschen mit eingeschliffenen Stöpseln unter Benutzung einer nach Vorschrift des Arzneibuches hergestellten alkoholischen Jodeosinlösung. Die Anwendung der Jodeosinlösung als Indikator ist daselbst angegeben.

Die Bürette wurde nach Entleerung zweimal mit etwa 15 ccm Wasser nachgespült, ablaufen lassen, ausgeblasen und dann zu einer neuen Destillation verwandt.

Da die Glasflaschen eine durch Jodeosin nachweisbare

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 215 u. 218 (1906).

Menge Alkali in Lösung sandten, waren sie mit gespanntem Wasserdampf ausgeblasen worden.

Die Titrationen wurden außer bei den Destillaten des Ammoniumchlorids und -bromids, wo Schwefelsäure verwandt wurde, stets mit Salzsäure ausgeführt. Diese Maßnahme hatte sich schon bei Beginn der Untersuchungen als zweckmäßig erwiesen. Bezüglich der Erklärung siehe weiter unten S. 268!

Das Destillatvolum — möglichst 25 ccm — wurde abgelesen und die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normalsäure auf 25 ccm Destillat berechnet.

II. Versuchsergebnisse.

Die folgenden Tabellen, welche die Versuchsergebnisse zur Darstellung bringen, enthalten eine Angabe der Zeit (Minuten), in welcher die in Kubikzentimeter gemessene Menge Destillat übergegangen war, des Barometerstandes (mm) und der Temperatur des Dampfraumes (° Cels.) Die Anzahl Mole gelösten Salzes bezieht sich auf 500 ccm, das Volum der Destillationsflüssigkeit. Die Konzentration der Lösung ist also immer das Doppelte der angegebenen Molzahlen.

Die Werte der folgenden Versuchsreihen sind das arithmetische Mittel aus zwei, manchmal drei übereinstimmenden Versuchsreihen. Die Abweichungen dieser Versuchsreihen von den angeführten Mittelwerten betrugen selten 2%, meist $^1/_2$%—1%, in vielen Fällen noch weniger.

1. Ammoniumchlorid, NH_4Cl.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm n_{100}-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{100}$-Säure
				2 Mol.[1])			
1	99,5	749	6	24,95	12,53	—	12,55
2	99,5	749	6	25,00	8,74	—	8,77
3	99,5	749	6	25,08	7,18	—	7,15
4	99,5	749	6	25,35	5,93	—	5,85
5	99,5	749	6	25,13	5,18	—	5,15

[1]) Entgegen der Angabe von Dibbits (siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 1877, I, 1, Naumann, Allgem. u. physik. Chem., S. 547) destillierte nach unserer Beobachtung bei den untersuchten Konzentrationen keine Salzsäure mit über.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm n/100-Säure verbr. für Destillat	ccm n/100-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm n/100-Säure
				1 Mol.			
1	99,6	752,5	6	25,05	9,48	—	9,50
2	99,6	752,5	6	25,40	6,78	—	6,65
3	99,6	752,5	6	25,07	5,35	—	5,35
4	99,6	752,5	6	25,45	4,52	—	4,44
5	99,6	752,5	6	24,88	4,03	—	4,05
				0,4 Mol.			
1	99,6	752	6	24,75	6,00	—	6,08
2	99,6	752	6	25,15	4,47	—	4,44
3	99,6	752	6	25,10	3,62	—	3,62
4	99,6	752	6	24,65	3,08	—	3,13
5	99,6	752	6	25,10	2,70	—	2,69
				2. Ammoniumbromid, NH_4Br.			
				1 Mol.			
1	99,6	755,5	6	24,85	8,88	—	8,94
2	99,6	755,5	6	25,28	6,60	—	6,53
3	99,7	755,5	6	25,25	5,25	—	5,19
4	99,7	755,5	6	24,78	4,28	—	4,31
5	99,7	755,5	6	25,05	4,05	—	4,03
				0,4 Mol.			
1	99,7	753	6	25,05	5,98	—	5,97
2	99,7	753	6	25,13	4,48	—	4,45
3	99,7	753	6	25,15	3,65	—	3,63
4	99,7	753	6	24,95	3,40	—	3,15
5	99,7	753	6	25,05	2,75	—	2,74
				3. Ammoniumsulfocyanat, NH_4CNS.			
				2 Mol.			
1	99,2	743	7	24,95	13,00	0,05	13,08
2	99,2	743	7	25,10	10,37	—	10,33
3	99,2	743	7	25,15	9,58	—	9,51
4	99,3	743	7	24,85	8,73	—	8,78
5	99,3	743	7	25,05	8,37	—	8,33

Die Destillate waren gelblich und rochen nach Schwefelwasserstoff. Sie trübten sich bald durch ausgeschiedenen Schwefel. Die Werte sind also jedenfalls nur mit Vorsicht

zu benützen. Es wird sich während des Destillierens ein bedeutender Teil des Salzes in Sulfoharnstoff umgelagert haben, durch dessen teilweise Zersetzung der Schwefelwasserstoff in das Destillat gelangt sein wird.

4. Ammoniumnatriumsulfat, NH_4NaSO_4, $3H_2O$.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm n/100-Säure verbr. für Destillat	ccm n/100-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm n/100-Säure
				0,5 Mol.			
1	99,6	752	6	24,92	38,85	0,15	39,15
2	99,6	752	6	24,90	28,55	0,10	28,75
3	99,7	752	6	25,25	22,90	0,10	22,78
4	99,7	752	6	25,05	19,15	0,10	19,15
5	99,7	752	6	25,05	17,25	0,05	17,25
				0,125 Mol.			
1	99,7	753,5	6	25,03	16,25	0,10	16,34
2	99,7	753,5	6	24,85	11,78	0,10	11,95
3	99,8	753,5	6	25,15	9,63	0,05	9,62
4	99,8	753,5	6	25,00	8,38	—	8,38
5	99,8	753,5	6	25,10	7,42	—	7,38

5. Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$.

				0,5 Mol.			
					n/10-Säure		n/10-Säure
1	99,5	749	6	25,20	6,58	0,48	6,58
2	99,5	749	6	24,80	4,60	0,23	4,65
3	99,5	749	6	24,90	3,67	0,10	3,69
					n/100-Säure		
4	99,5	749	6	25,15	31,57	0,23	3,17
5	99,5	749	6	24,87	28,52	0,04	2,86
6	99,5	749	6	25,33	24,98	0,04	2,47
7	99,5	749	6	25,16	23,42	0,13	2,34
				0,25 Mol.			
							n/100-Säure
1	99,8	757,8	6	25,17	39,73	0,15	39,60
2	99,8	757,8	6	24,82	28,40	0,12	28,73
3	99,8	757,8	6	25,05	23,20	0,06	23,18
4	99,8	757,8	6	24,92	19,75	0,05	19,81
5	99,8	757,8	6	24,95	17,50	0,02	17,55
6	99,8	757,8	6	25,00	15,80	0,06	15,83
7	99,9	757,8	6	25,20	14,90	0,07	14,83
8	99,9	757,8	6	25,30	13,50	0,07	13,41

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{10}$-Säure
				0,1 Mol.			
1	99,8	755,5	6	25,00	23,35	0,13	23,48
2	99,8	755,5	6	24,98	17,10	0,24	17,36
3	99,8	755,5	6	24,55	13,90	0,15	14,37
4	99,8	755,5	6	25,17	12,07	0,15	12,15
5	99,8	755,5	6	25,37	10,10	—	10,00
				0,0625 Mol.			
1	99,5	747	6	25,13	17,18	0,05	17,13
2	99,5	747	6	24,95	12,15	0,20	12,37
3	99,5	747	6	25,03	10,07	0,20	10,27
4	99,5	747	6	25,25	8,95	0,10	8,96
				0,05 Mol.			
							$n/_{100}$-Säure
1	99,2	741,5	6,5	24,97	14,07	0,08	14,11
2	99,2	741,5	6,5	25,40	10,27	0,10	10,21
3	99,2	741,5	6,5	25,25	8,27	0,08	8,26
4	99,2	741,5	6,5	24,70	7,07	0,08	7,23
				0,03125 Mol.			
1	99,2	739	6	25,02	9,98	—	9,97
2	99,2	739	6	24,90	7,45	—	7,48
3	99,2	739	6	25,22	6,05	—	5,99
4	99,2	739	6	24,80	5,05	—	5,09
				0,0125 Mol.			
1	99,4	740	6	24,75	5,01	0,02	5,06
2	99,4	740	6	25,45	3,95	—	3,88
3	99,4	740	6	25,52	3,37	—	3,30
4	99,4	740	6	24,75	2,87	—	2,90

6. Ammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4$.

				0,25 Mol.			
					$n/_1$-Säure	$n/_{10}$-Säure	$n/_1$-Säure
1	98,9	743,5	6	24,85	46,00	4,85	46,75
2	98,9	743,5	6	24,80	30,75	1,65	31,15
3	98,9	743,5	6	24,95	23,70	1,00	23,88
4	98,9	743,5	6	25,30	19,37	0,70	19,20
5	99,0	743,5	6	24,83	15,18	0,45	15,33

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_1$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_1$-Säure
				0,1 Mol.			
1	98,9	743	6	24,93	19,55	0,95	19,68
2	98,9	743	6	25,07	13,23	0,85	13,27
3	99,0	743	6	25,27	10,25	0,65	19,19
4	99,0	743	6	25,08	7,97	0,60	8,03
5	99,0	743	6	25,15	6,55	0,20	6,51
				0,025 Mol.			
					$n/_{10}$-Säure	$n/_{100}$-Säure	$n/_{10}$-Säure
1	98,9	733,8	6	25,20	55,68	3,47	55,55
2	98,9	733,8	6	25,07	37,10	1,20	37,11
3	98,9	733,8	6	24,90	26,72	0,80	26,91
4	99,0	733,8	6	25,33	19,92	0,45	19,70
5	99,0	733,8	6	25,10	16,20	0,35	16,16
				0,00625 Mol.			
1	99,3	743,3	6	25,40	16,10	0,85	15,93
2	99,4	743,5	6	25,00	10,22	0,65	10,29
3	99,4	743,5	6	24,95	7,12	0,40	7,18
4	99,5	743,5	6	24,92	5,48	0,47	5,59
5	99,5	743,5	6	25,17	4,25	0,40	4,26
				0.000625 Mol.			
					$n/_{100}$-Säure		
1	99,5	750,5	6	25,15	18,30	0,30	18,49
2	99,5	750,5	6	24,90	12,62	0,15	12,82
3	99,6	750,5	6	25,30	8,67	0,15	8,71
4	99,6	750,5	6	25,15	6,50	0,12	6,58
5	89,6	750,5	6	24,95	4,82	0,10	4,93

Die Lösungen werden beim Erwärmen rot und behalten diese Farbe nach der Destillation bei.

7. Ammoniumdichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

				0,25 Mol.			
							$n/_{100}$-Säure
1	99,4	746	6	25,60	3,00	—	2,93
2	99,4	746	6	24,75	2,65	—	2,68
3	99,4	746	6	24,75	2,67	—	2,69
4	99,4	746	6	25,05	2,67	—	2,67
5	99,4	746	6	25,00	2,63	—	2,63

8. Ammoniumoxalat, $(NH_4OOC)_2$, H_2O.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{10}$-Säure
				0,125 Mol.			
1	99,5	747	6	25,50	18,87	1,02	18,56
2	99,5	747	6	25,85	13,75	0,80	13,37
3	99,5	747	6	25,28	11,05	0,55	10,96
4	99,5	747	6	24,85	9,20	0,28	9,25
5	99,5	747	6	24,05	8,02	0,20	8,36
				0,0625 Mol.			
1	99,4	746,5	6	25,10	11,30	0,77	11,33
2	99,5	746,5	6	25,20	8,40	0,32	8,35
3	99,5	746,5	6	25,15	6,70	0,37	6,69
4	99,5	746,5	6	24,55	5,55	0,20	5,67
5	99,5	746,5	6	25,00	5,00	—	5,00
				0,025 Mol.			
					$n/_{100}$-Säure		$n/_{100}$-Säure
1	99,4	747,5	6	25,15	58,25	0,15	58,05
2	99,5	747,5	6	25,15	42,85	0,12	42,73
3	99,5	747,5	6	25,12	34,07	—	33,89
4	99,5	747,5	6	24,83	28,93	—	29,12
5	99,5	747,5	6	28,08	25,73	—	25,65
				0,00625 Mol.			
1	99,5	749,5	6	25,05	19,07	—	19,02
2	99,5	749,5	6	24,97	14,75	—	14,70
3	99,5	749,5	6	24,95	11,40	—	11,42
4	99,6	749,5	6	25,05	9,67	—	9,65
5	99,6	749,5	6	24,90	8,02	—	8,05

9. Mohrsches Salz, $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4$, $6H_2O$.

				0,25 Mol.			
1	99,4	745	7	24,95	7,85	—	7,85
2	99,4	745	7	25,07	7,15	—	7,12
3	99,4	745	7	24,83	6,85	—	6,88
4	99,4	745	7	25,07	6,47	—	6,46
5	99,4	745	7	25,00	6,08	—	6,07

Die Lösung trübt sich während der Destillation durch Ausscheiden von basischem Salz.

10. Es wurde Eisenammoniakalaun in 0,125 normaler Lösung destilliert. Im Destillat konnte weder Ammoniak noch Säure ermittelt werden. Es bestand aus reinem Wasser. Die Destillationsflüssigkeit trübt sich infolge Ausscheidung von Eisenhydroxyd.

11. Phosphorsalz, NH_4NaHPO_4, $4H_2O$.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_1$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_1$-Säure
				0,5 Mol.			
1	98,8	756	6	25,37	48,50	6,96	49,44
2	99,0	756	6	25,25	32,37	4,82	32,54
3	99,2	756	6	25,05	24,67	4,45	24,94
4	99,2	756	6	25,15	18,90	3,02	19,08
5	99,3	756	6	24,80	15,55	4,32	16,20
				0,25 Mol.			
1	99,4	754,5	6	24,85	28,10	1,82	28,43
2	99,4	754,5	6	25,53	18,68	1,90	18,47
3	99,5	754,5	6	24,90	14,05	2,38	14,40
4	99,5	754,5	6	24,90	10,98	7,15	11,73
5	99,5	754,5	6	25,03	9,25	4,00	9,64
				0,125 Mol.			
1	99,4	752	6	24,98	16,30	1,03	16,39
2	99,4	752	6	25,23	11,00	4,33	11,34
3	99,4	752	6	25,22	8,33	0,50	8,31
4	99,5	752	6	25,40	6,40	5,63	6,84
5	99,5	752	6	24,85	4,87	7,38	5,65
				0,05 Mol.			
1	99,4	753	6	24,95	8,20	1,03	8,33
2	99,4	753	6	25,10	5,47	0,50	5,51
3	99,4	753	6	25,30	3,98	3,33	4,25
					$n/_{10}$-Säure		
4	99,5	753	6	25,70	30,65	1,25	3,11
5	99,5	753	6	24,80	23,83	0,60	2,46
				0,01 Mol.			
						$n/_{100}$-Säure	$n/_{10}$-Säure
1	99,5	753	6	25,22	21,62	9,00	22,33
2	99,5	753	6	24,80	13,82	—	13,92
3	99,6	753	6	24,80	9,68	—	9,75
4	99,6	753	6	25,08	7,23	0,50	7,25
5	99,6	753	6	25,25	5,53	0,50	5,50

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{100}$-Säure
				0,001 Mol.			
1	99,7	752,3	6	25,05	25,40	—	25,37
2	99,7	752,3	6	25,10	16,00	—	15,93
3	99,7	752,3	6	25,15	10,88	—	10,81
4	99,7	752,3	6	24,90	7,63	—	7,64
5	99,7	752,3	6	25,15	5,57	—	5,54

12. Monoammoniumphosphat, $NH_4H_2PO_4$.

				0,5 Mol.			
1	99,7	756,5	6	25,75	11,60	1,80	12,12
2	99,8	756,5	6	25,13	11,78	—	11,70
3	99,8	756,5	6	25,00	11,60	—	11,60
4	99,8	756,5	6	25,15	11,50	—	11,43
5	99,8	756,5	6	25,15	11,18	—	11,11

13. Diammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$.

				0,5 Mol.			
					n'_1-Säure	$n/_{10}$-Säure	$n/_1$-Säure
1	98,5–99,0	752,5	6	25,68	56,38	3,90	55,5
2	99,0	752,5	6	25,25	37,30	2,20	37,13
3	99,1	752,5	6	25,00	28,18	2,43	28,42
4	99,2	752,5	6	25,40	22,95	1,15	22,70
5	99,3	752,5	6	25,90	19,28	1,10	19,36
				0,125 Mol.			
1	99,3	752,5	6,5	25,10	20,00	1,27	20,05
2	99,4	752,5	6,5	25,03	13,52	0,57	13,67
3	99,5	752,5	6,5	25,12	10,27	0,45	10,27
4	99,6	752,5	6,5	25,00	8,20	0,40	8,25
5	99,7	752,5	6,5	25,05	6,82	0,20	6,83
				0,05 Mol.			
1	99,4	752,5	6	25,15	10,12	0,75	10,14
2	99,5	752,5	6	24,90	6,70	0,40	6,77
3	99,6	752,5	6	24,97	4,98	0,22	5,01
4	99,7	752,5	6	24,93	3,88	0,30	3,92
5	99,7	752,5	6	25,20	3,05	0,12	3,04

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{10}$-Säure
				0,01 Mol.			
1	99,4	750,5	6	24,92	27,92	1,70	28,09
2	99,5	750,5	6	24,90	17,22	0,75	17,37
3	99,6	750,5	6	25,05	11,80	0,67	11,84
4	99,6	750,5	6	25,70	8,55	0,33	8,65
5	99,6	750,5	6	25,05	6,25	0,35	6,28
				0,001 Mol.			
1	99,5	750,3	6	25,20	30,98	0,25	30,98
2	99,6	750,3	6	25,85	20,60	0,17	20,10
3	99,6	750,3	6	24,80	12,80	0,22	13,12
4	99,6	750,3	6	24,90	9,03	0,12	9,17
5	99,6	750,3	6	25,17	6,45	0,02	6,41

14. Triammoniumphosphat, $(NH_4)_3PO_4$, $3H_2O$.

				0,125 Mol.			
					$n/_1$-Säure	$n/_{10}$-Säure	$n/_1$-Säure
1	98,9	753	6	25,50	32,25	4,00	32,03
2	99,1	753	6	25,15	20,83	2,85	20,97
3	99,3	753	6	24,75	15,22	0,92	15,47
4	99,3	753	6	25,25	12,35	0,55	12,27
5	99,3	753	6	25,20	9,75	1,13	9,79
				0,05 Mol.			
1	99,0	747,5	6	25,05	15,92	1,42	16,04
2	99,2	747,5	6	25,15	10,15	0,35	10,12
3	99,3	747,5	6	25,13	7,42	0,72	7,46
4	99,3	747,5	6	25,03	5,67	0,10	5,66
5	99,4	747,5	6	24,97	4,60	0,12	4,67
				0,01 Mol.			
					$n/_{10}$-Säure	$n/_{100}$-Säure	$n/_{10}$-Säure
1	99,3	747	6	25,10	43,05	2,80	43,16
2	99,4	747	6	24,85	26,58	0,78	26,82
3	99,5	747	6	25,05	18,78	0,45	18,78
4	99,5	747	6	25,00	13,50	0,30	13,53
5	99,5	747	6	24,80	9,88	0,25	9,98
				0,001 Mol.			
					$n/_{100}$-Säure		$n/_{100}$-Säure
1	99,4	747,5	6	24,95	46,42	—	46,50
2	99,5	747,5	6	24,92	30,38	—	30,43
3	99,6	747,5	6	24,88	20,92	0,10	21,13
4	99,6	747,5	6	25,15	15,48	—	15,48
5	99,6	747,5	6	24,93	10,22	—	10,26

15. Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{100}$-Säure
				0,05 Mol.			
1	99,3	743,5	6	24,90	29,33	—	29,43
2	99,3	743,5	6	25,35	30,30	—	29,90
3	99,3	743,5	6	24,83	29,62	—	29,85
4	99,3	744,5	6	25,23	30,10	—	29,83
5	99,9	743,5	6	25,20	29,35	—	29,10

Um den Betrag der Hydrolyse der destillierten Salzlösungen feststellen zu können, war die Destillation reiner Ammoniaklösungen auszuführen. Die Ergebnisse der Destillation sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. In der Spalte

„Quotienten. $\frac{\text{Gehalt des Destillates}}{\text{Gehalt der destillierten Lösung}}$“

findet sich eine Berechnung des jeweiligen Quotienten aus Ammoniakgehalt der bis zu dem betreffenden Punkt überdestillierten Mengen durch Ammoniakgehalt der destillierten Lösung. Ein solcher Quotient und der Gehalt des entsprechenden Destillates bestimmen den Gehalt der destillierten Lösung. Die Tabellen sind im übrigen nach dem Muster der vorstehenden angeordnet.

16. Ammoniaklösungen.

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm $n/_{10}$-Säure	Quotienten. Gehalt d. Destillat. / Gehalt der dest. Lösg.
				$n/_{25}$				
1	99,4	748,3	8	25,14	113,25	11,88	113,77	0,569
2	99,4	748,3	8	25,25	47,20	3,44	46,57	0,805
3	99,4	748,3	8	24,97	19,80	1,53	19,84	0,905
4	99,4	748,3	8	25,08	8,67	0,63	8,58	0,949

Destillat Nr.	Temp. °	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $n/_{10}$-Säure verbr. für Destillat	ccm $n/_{100}$-Säure verbr. für Vorlage	25 ccm Destillat verbr. ccm n'_{10}-Säure	Quotient Gehalt d. Destillat / Gehalt d. dest. Lös.
					$n/_{50}$			
1	99,5	751	7	25,05	53,70	6,55	54,22	0,543
2	99,5	751	7	24,95	24,45	2,05	24,71	0,790
3	99,5	751	7	24,98	10,50	0,95	10,60	0,895
4	99,5	751	7	25,00	4,85	0,25	4,87	0,944
					$n/_{100}$			
1	99,7	755	7	24,91	26,50	1,80	26,78	0,536
2	99,7	755	7	25,15	11,75	0,75	11,75	0,771
3	99,7	755	7	25,30	5,26	0,22	5,24	0,875
					$n/_{100}$-Säure			
4	99,7	755	7	25,05	25,58	—	2,55	0,926
					$n/_{200}$			
1	99,6	750,5	7	25,01	12,67	1,20	12,79	0,512
2	99,6	750,5	7	25,01	5,72	0,45	5,75	0,742
3	99,6	750,5	7	25,07	28,20	0,13	2,82	0,855
4	99,6	750,5	7	25,12	13,75	—	1,37	0,909
					$n/_{400}$			
							$n/_{100}$-Säure	
1	99,4	743	6	25,05	60,60	0,90	61,85	0,494
2	99,4	743	6	25,25	28,85	0,27	28,85	0,726
3	99,4	743	6	24 95	14,15	0,35	14,53	0,842
4	99,4	743	6	25,30	7,60	0,27	7,67	0,904
					$n/_{1000}$			
1	100,2	766	6	25,10	23,85	0,32	24,10	0,482
2	100,2	766	6	25,12	11,98	0,20	12,12	0,725
3	100,2	766	6	24,70	6,32	0,15	6,54	0,855

III. Berechnung der Hydrolyse der untersuchten Salze.

Bei der Berechnung des Betrages der Hydrolyse der destillierten Ammoniaksalzlösungen ist die Aufgabe zu lösen, aus der Menge des überdestillierten Ammoniaks die Menge Ammoniak zu ermitteln, welche in den betreffenden Lösungen nicht an Säure gebunden ist.

Der Ammoniakgehalt eines Destillates sei a. Vorerst sei angenommen, daß das Destillat durch Destillation reiner Ammoniaklösung entstanden sei. Die Menge des in der destillierten Lösung freien Ammoniaks (s) ist dann gegeben durch die Beziehung

$$s = \frac{a}{\text{Quotient } (a/s)},$$

Der Quotient a/s wurde aus den Destillationsergebnissen reiner Ammoniaklösungen bestimmt.

Bei dieser Berechnungsweise bleibt die Änderung der Konzentration der Lösung und die Wiederergänzung eines Teiles des überdestillierenden Ammoniaks durch Neuhydrolyse unberücksichtigt. Letztere läßt sich aber voraussehen, da die hydrolytische Spaltung das Ergebnis des Gleichgewichts zwischen Salz, Base und Säure derselben und Wasser darstellt. Wird nun durch überdestillierendes Ammoniak das Gleichgewicht gestört, so muß wieder neues Ammoniak durch Hydrolyse gebildet werden. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich die Neuhydrolyse auch deutlich ablesen. Vergleicht man eine Versuchsreihe einer Ammoniakdestillation mit der einer Ammoniaksalzdestillation bei gleichem Gehalt der ersten Destillate, so findet man, daß die Ammoniakgehalte der Destillate der letzteren bedeutend langsamer abnehmen. Bei nicht zu starker Konzentrationsänderung des rückbleibenden Salzes würde eine Ammoniaksalzdestillation überhaupt Destillate von nahezu gleichem Gehalte liefern, wenn die durch Weggang von Ammoniak überschüssig werdende Säure den vollständigen Ersatz des abdestillierenden Ammoniaks durch Neuhydrolyse gestattete; denn in dem Maße, wie die Säure zunimmt, wird die Hydrolyse zurückgedrängt.

Je stärker die Säure des Salzes dissoziiert ist, um so mehr wird die Destillation eines Ammoniaksalzes der Destillation reinen Ammoniaks gleichen.

Die Masse des Wassers ist dabei als konstant vorausgesetzt, welche Bedingung ja die Versuchsanordnung erfüllt.

Ist die Säure sehr wenig dissoziiert, oder fällt sie sogar aus (Ammoniummolybdat), so sind die Destillate, soweit die Konzentrationsänderung nicht in Betracht kommt, von nahezu gleichem Gehalt.

Vier der untersuchten Salze lassen tatsächlich keine oder nur geringe Abnahme im Gehalt der Destillate erkennen. (Ammoniummolybdat, Monammoniumphosphat, Ferroammoniumphosphat und Ammoniumdichromat). Die für die einzelnen Salze wohl zutreffenden Gründe für dieses Verhalten sollen weiter unten erörtert werden. Gesagt sei schon hier, daß die gegebene Erklärung nur für das Ammoniummolybdat zutrifft, da die drei anderen Salze stark sauer sind.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß es nicht zulässig ist, die Destillation einer Ammoniaksalzlösung aufzufassen wie die Destillation reiner Ammoniaklösungen, was anfangs beabsichtigt war. Durch Division des Ammoniakgehaltes eines ersten Destillates einer Ammoniaksalzdestillation durch den Quotienten

$$\frac{\text{Ammoniakgehalt des Destillates}}{\text{Ammoniakgehalt der destillierten Lösung}},$$

der sich unter denselben Versuchsbedingungen für eine Ammoniakdestillation ergibt, erhält man offenbar einen viel zu hohen Wert für das bei Beginn der Destillation durch Hydrolyse freie Ammoniak.

Man würde im Falle, daß alle Destillate gleich wären — wie beispielsweise bei Ammoniummolybdat, — einen dem wirklichen Betrag des freien Ammoniaks sehr genäherten Wert bekommen, wenn der Quotient (q_1) einer Ammoniakdestillation bekannt wäre, bei der das Destillatvolum 1 ccm betrüge. Der Gehalt, den ein Ammoniaksalzdestillat von diesem Volum hätte, wäre $^1/_{25}$ des Gehaltes des Destillates a, wenn dieses 25 ccm beträgt. Die Formel

$$s = \frac{a/_{25}}{q_1}$$

lieferte dann mit großer Annäherung den Gehalt der destillierten Lösung an freiem Ammoniak, da der Wert $a/_{25}$ durch Neuhydrolyse und Konzentrationsänderung noch nicht so sehr beeinflußt ist.

Der Quotient (q_1) soll graphisch interpoliert werden. In den Tabellen (S. 259 u. 260), welche die Resultate der Ammoniakdestillationen zur Darstellung bringen, findet sich in der Spalte „Quotienten“ eine Berechnung des Quotienten

$$\frac{\text{Ammoniakgehalt des Destillates}}{\text{Ammoniakgehalt der destillierten Lösung}},$$

wenn 25 ccm, 50 ccm, 75 ccm oder 100 ccm als Destillatvolume zugrunde gelegt werden.

Bei Beginn der Untersuchungen waren 25 ccm vorgesehen gewesen im Gegensatz zu anderen Untersuchungen[1]), bei denen das Destillatvolumen 100 ccm betrug. Nun ergibt sich wohl, daß 25 ccm ein noch viel zu großes Volumen sind, um mittels des damit gegebenen Quotienten einen Schluß auf die Menge des in der Salzlösung freien Ammoniaks zu tun. Andererseits wäre die Wahl eines noch wesentlich kleineren Destillatvolumens wegen der dann hervortretenden experimentellen Ungenauigkeiten nicht ratsam gewesen.

Im Koordinatensystem Taf. I sind auf der Abszissenachse in gleichen Abständen voneiander Punkte aufgetragen, in ihrer Entfernung vom Anfangspunkt der Reihe nach 25 ccm, 50 ccm, 75 ccm und 100 ccm darstellend. Die entsprechenden Quotienten mit 200 multipliziert, sind in diesen Punkten als Ordinaten eingetragen. Der Quotient für das Destillatvolumen Null ist ebenfalls Null. Die durch die Punkte gegebene Kurve geht also durch den Anfangspunkt der Koordinaten. Jeder Punkt der Abszissenachse stellt in seiner Entfernung vom Anfangspunkt ein Destillatvolumen dar und die Ordinate in diesem Punkt den entsprechenden Quotienten. Der Kurve ist der einem beliebigen Destillatvolumen entsprechende Quotient zu entnehmen; also auch der dem Destillat vom Volumen 1 ccm entsprechende.

Da die Destillation von Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration mit der Verdünnung abnehmende Quotienten liefert, so wurde für die Lösungen vom Gehalt $n/_{25}$, $n/_{50}$ und $n/_{100}$ je eine besondere Kurve aufgestellt. Für das Destillatvolumen 1 ccm ist der zur Berechnung verwandte Quotient (q_1) als Mittelwert aus den entsprechenden Werten der drei im größten Maßstab gezeichneten Darstellungen erhalten worden zu 0,04.

Sind die Destillate der Ammoniaksalzlösungen von ab-

[1]) K. Brück, Hydrolyse von Ammoniumchlorid, -sulfat und -nitrat. Diss. Giessen 1903.

nehmendem Gehalt, ist also eine einfache Division durch 25 nicht gestattet, um den Gehalt des Destillates vom Volumen 1 ccm zu finden, so kann man mittels folgender graphischer Interpolation den Gehalt eines Destillates von beliebigem Volumen aus den Versuchsergebnissen ableiten.

Auf den Abszissenachsen der Koordinatensysteme auf Taf. II und III sind von den Anfangspunkten aus in dort angegebenen Größenverhältnissen die Destillatvolumen dargestellt. Es stellt also Punkt 50 die Summe der beiden ersten, Punkt 75 die Summe der drei ersten Einzeldestillate dar u. s. f. Als Ordinaten sind in den entsprechenden Punkten die Anzahl Kubikzentimeter zur Titration der Gesamtdestillate verbrauchter Normalsäure aufgetragen, so daß jede Ordinate angibt, wieviel Ammoniak in das Destillat von dem durch die zugehörige Abszisse dargestellten Volumen übergegangen ist. Die auf diese Weise festgelegten Kurven gehen durch die Anfangspunkte; denn bei Beginn der Destillation sind sowohl Volumen wie Gehalt des Destillates gleich Null. Den Kurven läßt sich der Gehalt eines Destillates von beliebigem Volumen entnehmen. Also auch der Gehalt eines Destillates vom Volumen 1 ccm für die verschiedenen Salze und Konzentrationen. Diese Darstellungsweise liefert eine Gerade[1]) im Falle, daß die Ammoniakgehalte aller Einzeldestillate gleich sind.

Die Tangenten im Anfangspunkte der Kurven stellen den Verlauf der Destillationen dar, wenn der Einfluß der überschüssigen Säure und der Konzentrationsänderung ausgeschaltet wären.

Die Lage der Tangente läßt sich annähernd bestimmen. Man liest z. B. für den Punkt 1 der Abszissenachse den entsprechenden Gehalt dieses Destillates ab und berechnet durch Multiplikation mit 25 den Gehalt eines Destillates von 25 ccm, wenn der Einfluß der Säure und der Konzentrationsänderung nicht vorhanden wäre. Durch den diesem Wert entsprechenden Punkt geht die Tangente.

Zum Verständnis der Kurventafeln II und III sei bemerkt, daß bei den nicht besonders bezeichneten Kurven die Ordinaten

---

[1]) Siehe Seite 262. Für diese Salze war die graphische Interpolation des Destillatgehaltes a_1 daher nicht erforderlich.

die Maßzahlen von Kubikzentimetern $n/_1$-Säure, bei den mit † bezeichneten $n/_{10}$-Säure und bei den mit * bezeichneten $n/_{100}$-Säure sind.

Den graphischen Darstellungen der Versuchsergebnisse werden nun die Gehalte an Ammoniak (a_1) für die Destillate vom Volumen 1 ccm entnommen und zwar je den vergrößerten Darstellungen. Mittels des für dieses Destillatvolumen gültigen Quotienten 0,04 wird die Menge des in der destillierten Lösung durch Hydrolyse freien Ammoniaks (s) aus dem Destillatwert (a_1) ermittelt zu:

$$s = \frac{a_1}{q_1} = \frac{a_1}{0{,}04},$$

oder in Prozenten des Ammoniakgehaltes der destillierten Lösung:

$$\frac{a_1 \cdot 100}{0{,}04 \cdot c}\ \%,$$

wo c die Konzentration der destillierten Lösung an Ammoniak bedeutet.

Durch Vergleich des Ammoniakgehaltes des ersten Destillates dieser Konzentration und des zugehörigen Wertes der Hydrolyse mit den Ammoniakgehalten der ersten Destillate der anderen Konzentrationen wurde die Hydrolyse für die anderen Konzentrationen berechnet.

Es war daher überflüssig, für jede der untersuchten Verdünnungen eines Salzes eine besondere graphische Interpolation auszuführen.

Folgende Tabelle enthält die auf diese Weise ermittelten Werte der Hydrolyse. Die Konzentration der Lösungen ist nach ihrem Normalgehalt an Ammoniak angegeben und nicht wie bei der Aufführung der Versuchsergebnisse in Molen auf 500 ccm. (S. 266 u. 267.)

IV. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Umstehende Tabelle lehrt für die in mehreren Konzentrationen untersuchten Salze eine bedeutende Zunahme der Hydrolyse mit der Verdünnung.[1])

[1]) Siehe auch bezüglich Zunahme der Hydrolyse mit der Verdünnung J. Shields, Z. ph. Ch. 12, 177 (1893) u. Ley, Z. phys. Ch. 30, 193 (1899).

Hydrolyse der untersuchten Ammoniumsalze

Normalgehalt der Lösung an Ammoniak:	4	2	1	4/5	3/4	3/5	1/2	2/5
Ammoniumchlorid	0,0198	0,03	—	0,0479	—	—	—	—
Ammoniumbromid	—	0,028	—	0,0467	—	—	—	—
Ammoniumsulfocyanat	0,0208	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumnatriumsulfat	—	—	0,24	—	—	—	—	—
Ammoniumsulfat	—	0,191	0,23	—	—	—	—	0,342
Ammoniumchromat*	—	—	31,00*	—	—	—	—	32,60*
Ammoniumdichromat	—	—	0,0108	—	—	—	—	—
Ammoniumoxalat	—	—	—	—	—	—	2,20	—
Mohrsches Salz	—	—	0,0317	—	—	—	—	—
Phosphorsalz*	—	—	31,00*	—	—	—	35,61*	—
Monoammoniumphosphat[1]	—	—	0,0476	—	—	—	—	—
Diammoniumphosphat*[1]	—	8,00*	—	—	—	—	11,61*	—
Triammoniumphosphat*[1]	—	—	—	—	14,00*	—	—	—
Ammoniummolybdat	—	—	—	—	—	0,20	—	—

Die Kurventafel IV macht dieses Anwachsen der Hydrolyse mit der Verdünnung anschaulich. Zur Erklärung der Kurven sei bemerkt, daß v-Verdünnung die Anzahl Liter Lösungsmittel bedeutet, in denen 1 Mol.[2]) des Salzes gelöst ist. Den Kurven lassen sich die Werte der Hydrolyse für beliebige Konzentrationen der Salze entnehmen.

Die Werte der Hydrolyse sind infolge der Berechnung[2]) aus einer verhältnismäßig noch erheblichen Destillatmenge Maximalwerte. Ferner sind sie Maximalwerte, weil aus Ammoniaksalzlösungen das freie Ammoniak leichter[3]) entweicht, als aus reiner wäßriger Lösung: Ammoniaksalzlösungen enthalten das Ammoniak hauptsächlich als Molekül Auch wird ein kleiner Teil des überdestillierenden und der Hydrolyse zugeschriebenen Ammoniaks besonders bei Ammoniumchlorid

*) Siehe Seite 271.

[1]) Siehe Z. ph. Ch. 12, 180 (1893); Hydrolyse der Natriumphosphate.

[2]) Siehe oben S. 265.

[3]) Siehe hierzu: W. Gans, Z. Elektr. Ch. 7, 158 (1900).

in Prozenten des Gesamtgehaltes an Ammoniak.

3/10	1/4	1/5	1/8	1/10	3/50	1/25	1/40	1/50	3/500	1/250	1/400	1/500
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,398	0,413	0,463	—	—	—	0,588	—	—	—	—	—
—	—	—	—	36,81	—	—	42,20	—	—	—	49,00	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	2,68	—	—	3,44	—	—	4,52	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	41,11*	—	—	50,17*	—	—	—	70,00	—	—	—	79,40
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	14,68*	—	—	—	20,34	—	—	—	22,43	—	—
17,53*	—	—	—	—	23,57	—	—	—	25,40	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

und Ammoniumbromid der Dissoziationsspannung zugeschrieben werden müssen, die bei 100° bei den beiden genannten Salzen[1]) wohl schon einen merkbaren Einfluß gewinnt. (Bezüglich einer gegenteiligen Berechnungsbeeinflussung s. S. 271.)

Wäre jedoch die Dissoziationsspannung die einzige Veranlassung zur Bildung freien Ammoniaks, so müßte z. B. Ammoniumsulfatlösung geringere Ammoniakmengen bei der Destillation liefern, als Ammoniumchlorid. Es liefert aber tatsächlich in Übereinstimmung mit der Theorie der Hydrolyse größere Ammoniakkonzentration[2]) in den Destillaten, da die Schwefelsäure eine schwächere Säure als Salzsäure ist.

Daß L. Bruner[3]) die Hydrolyse des Ammoniumchlorids

[1]) Vergl. hierzu: R. Gahl, Z. ph. Ch. 33, 201–206 (1900), Dissoziationsspannung gesättigter Ammoniumchloridlösung.

[2]) Vergl. bezügl. des Eisenchlorids und Eisensulfats Ley, Z. ph. Ch. 30, 48 (1899) und Bruner, Z. ph. Ch. 32, 133 (1900); bezügl. der Sulfate des Anilins und Toluidins und der Chloride dieser Basen Farmer und Warth, Journ. Chem. Soc. 85, 1713, u. Z. ph. Ch. R, 52, 764 (1905).

[3]) Z. ph. Ch. 32, 133 (1900).

bei 40° nicht nachweisen konnte, mag darauf zurückzuführen sein, daß dieselbe bei dieser Temperatur erst einen kleinen Teil des Wertes erreicht, den sie bei 100° hat und daß derselbe mit der angewandten Inversionsmethode nicht mehr nachweisbar war.[1]) Die Hydrolyse nimmt mit der Temperatur auch bei Ammoniumsalzen ohne Zweifel bedeutend zu, wie dies für andere Salze nachgewiesen ist.[2])

Daß Hydrolyse bei Ammoniumchloridlösungen vorliegt, erweisen auch folgende Versuche: Eisen löst sich in der Wärme und Magnesium schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung in Ammoniumchloridlösung auf, wenn die Metalle fein verteilt zur Anwendung gelangen. Ebenso lösen sich in der Wärme sehr viele Metalloxyde.[3])

Aus einem Vergleich der Beträge der Hydrolyse des Ammoniumchlorids und Ammoniumsulfats ergab sich gleich zu Anfang der Untersuchungen, daß Ammoniak mit Salzsäure und nicht mit Schwefelsäure zu titrieren ist. Bei Titration mit letzterer werden durch den merklichen Betrag der Hydrolyse des Ammoniumsulfates die Resultate zu niedrig gefunden, da die saure Reaktion zu früh eintritt. Außerdem ist die Konzentration des Ammoniaks, wenn darüber verfügt werden kann, so groß zu nehmen, als es nur die anderen zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln gestatten. Bei den vorliegenden Untersuchungen sind nur die Destillate des Ammoniumchlorids und -bromids mit Schwefelsäure titriert, da dieselben auf Salzsäure bezw. Bromwasserstoff geprüft werden sollten. Überdies ist auch die Einstellung der Salzsäure auf gewichtsanalytischem Wege die genaueste und bequemste.

Das anscheinend besondere Verhalten des Ammoniumdichromats, Monoammoniumphosphats, Ammoniummolybdats und Ammoniumferrosulfats möge nun zur Sprache kommen.

---

[1]) Vergl. auch Colson, Z. ph. Ch. R, 8, 144 (1891), Hydrolyse von Neutralsalzen aliphatischer Amine bei verschiedenen Temperaturen.

[2]) Vergl. Madsen, Z. ph. Ch. 36, 290 (1901); Ley, Z. ph. Ch. 30, 193 (1899).

[3]) S. Santi, Z. f. Elektrochem. 10, 888 (Ref.) (1904). Siehe auch dazu die quantitativen Untersuchungen über die Gleichgewichte zwischen Metallhydroxyden und Ammoniumchlorid von W. Herz, Z. f. anorgan. Ch. 21, 243 (1899); 22. 279 (1900) und 23, 222 (1900).

Daß Ammoniumdichromat und Monoamoniumphosphat Destillate von gleichem Gehalte liefern, ist dieselbe Erscheinung, die die übrigen Salze gegen Ende einer Destillationsreihe bieten, wo sich die Säure im Kolben angereichert hat; auch bezüglich des absoluten Ammoniakgehaltes der Destillate dieser beiden Salze herrscht Übereinstimmung mit den durch Abdestillieren von Ammoniak stark saueren Lösungen der anderen Salze.

Das Verhalten des Ammoniummolybdats ist oben[1]) schon erklärt, doch ist der eben erörterte Umstand auch bei diesem Salz zu berücksichtigen.

Nimmt man an, daß Ferroammoniumsulfat mit fortschreitender Verdünnung in die Komponenten Ferrosulfat und Ammoniumsulfat zerfällt[2]), so sollte man einen Ammoniakgehalt der Destillate erwarten, der dem der Destillate des Ammoniumsulfats nahe käme. Es beträgt aber der Ammoniakgehalt eines ersten Destillates etwa nur ein Achtel desjenigen einer Ammoniumsulfatlösung derselben Konzentration. Der große Unterschied wäre dann aufzufassen als Folge davon, daß außer der immer noch vorhandenen Komplexbildung die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge freier Säure, die Produkt der Hydrolyse des Ferrosulfats ist, die Hydrolyse des gebildeten Ammoniumsulfats zurückdrängt.

Unter denselben Gesichtspunkten ist zu verstehen, warum aus einer Eisenalaunlösung keine nachweisbaren Mengen Ammoniak entweichen, obwohl ein teilweiser Zerfall des komplexen Moleküls in die Komponenten anzunehmen ist, wie für die Alaune auf Grund von Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen von H. C. Jones und E. Mackay[3]) dargetan ist. Das entstehende Ferrisulfat ist sehr stark hydrolytisch gespalten, so daß die gebildete Säure das Entweichen nachweisbarer Mengen Ammoniaks nicht gestattet.

Obwohl es vorkam, daß eine Versuchsreihe stundenlang unterbrochen wurde, so konnte doch bei den Ammoniumsalzen nie ein Anwachsen der Hydrolyse mit der Zeit bemerkt werden, wie dies an Eisen-, Aluminium-, Kupfer-, Kadmium-, Zink- und

[1]) Siehe Seite 261.

[2]) Vergl. „Konstitution von Ammoniumsalzen." Jahrb. d. Ch. 11, 12 (1901).

[3]) Americ. Ch. Journ. 19, 83; und Z. f. anorg. Ch. 17, 379 (1898).

Magnesiumsalzen von G. Carrara und G. B. Giglio[1]) beobachtet wurde.

Allerdings ist auch bei Ammoniumsalzen kein Grund zu einer derartigen Erscheinung ersichtlich, die bei jenen durch falsche Gleichgewichte hervorgerufen sein kann, die das Anwachsen der Hydrolyse auf den Endwert verzögern.

Ein solches scheinbares Gleichgewicht ist z. B. für Eisenchlorid durch die Beziehung ausgedrückt:

$$FeCl_3 . d_1 . H_2O . d_2 = Fe(OH)_3 . d_3 . HCl . d_4,$$

wo $FeCl_3$, H_2O, $Fe(OH)_3$ und HCl zugleich ihre Konzentrationen ausdrücken sollen und d_1, d_2, d_3, d_4 die Dissoziationsgrade derselben sind.

Verringert sich nun die aktive Masse des $Fe(OH)_3$ durch Übergang desselben in eine andere Molekularform, — das monomolekulare Eisenhydroxyd wird polymolekular — so ist die Möglichkeit des Fortschritts obiger Reaktion gegeben.

Doch soll nicht gesagt sein, daß diese Vorgänge sich nur an die Entstehung des $Fe(OH)_3$ knüpfen, welches vielleicht nicht einmal in größerer Menge entsteht; es können auch basische Chloride entstehen.

Das Ferroammoniumsulfat, das infolge eines langsamen Anwachsens der Hydrolyse des Ferrosulfats erst recht abnehmende Ammoniakgehalte der Einzeldestillate aufweisen müßte, zeigt vielmehr ziemlich konstanten Gehalt der Destillate an Ammoniak. Es scheint also beim Siedepunkt der Lösung die Hydrolyse des Ferrosulfats sofort den Endwert zu erreichen.

Auf einen Fehler der oben beschriebenen Berechnungsweise der Hydrolyse soll aufmerksam gemacht werden, der darin beruht, daß für verschiedene Konzentrationen von Ammoniaklösungen die Quotienten

$$\frac{\text{Ammoniakgehalt des Destillates}}{\text{Ammoniakgehalt der destillierten Lösung}}$$

für gleiche Destillatvolume keinen konstanten Wert haben, daß also der Partialdruck des Ammoniaks nicht proportional seiner Konzentration ist. Diese Erscheinung wird dem verschiedenen molekularen Zustand zuzuschreiben sein, in dem

[1]) Z. ph. Ch. 36, 103, R (1901).

sich das Ammoniak in wäßriger Lösung von verschiedener Konzentration befindet.[1]) Ein Teil ist als NH_3, ein anderer als NH_4OH vorhanden und zu einem geringen Teil sind die Ionen der letzteren Molekülgattung $NH_4^{\cdot}$ und OH' gebildet.

E. P. Perman[2]) fand bei niederen Temperaturen beim Durchleiten von Luft durch Ammoniaklösungen keine Regelmäßigkeit in den übergehenden Ammoniakmengen.

Nach obigen Versuchen nehmen die Quotienten mit der Verdünnung der destillierten Lösung ab. Richtiger sollte deshalb zur Berechnung je ein der Konzentration des Destillates angemessener Quotient verwandt werden. Die Annahme eines mittleren Quotienten genügt um so mehr, als infolge Division durch einen etwas zu großen Quotienten der wirkliche Wert der Hydrolyse näher getroffen wird für Salze, deren Destillatgehalt unter dem liegt, für den der Quotient gilt, weil die Ammoniakgehalte der Destillate der Salzlösungen durch Neuhydrolyse vergrößert sind. Ferner wirkt dieser etwas zu große Quotient in ausgleichendem Sinne bei Ammoniumchlorid und -bromid, weil diese Salze bei der höheren Versuchstemperatur infolge Dissoziation durch Wärme wohl etwas Ammoniak liefern.

Für die Salze, deren Destillate bedeutende Ammoniakgehalte aufweisen, für die der Quotient also zu klein ist, wird allerdings der Wert der Hydrolyse auf diese Weise um einen weiteren Betrag zu hoch gefunden. Es sind dies die Salze, die in der Tabelle auf S. 266 u. 267 mit * bezeichnet sind, in den höheren Konzentrationen. Die betreffenden Konzentrationen sind ebenfalls durch * kenntlich gemacht.

Schließlich soll noch geprüft werden, ob die Resultate der vorliegenden Untersuchungen durch das Massenwirkungsgesetz in der Ostwaldschen Form darstellbar sind. Folgende Tabelle enthält die Konstanten

$$K = \frac{x^2}{n - x},$$

---

[1]) Vergl. hierzu: A. Hantzsch u. F. Sebaldt, Z. ph. Ch. 30, 259 (1899) und Z. f. anorg. Ch. 23, 91 (1900); C. Frenzel, Ch. C. 23, 91 (1900); und Z. f. anorg. Ch. 32, 319 (1902); Fr. Goldschmidt, Z. f. anorg. Ch. 28, 97 (1900); und Z. ph. Ch. 43, 507, R (1903).

[2]) Journ. ch. Soc. 73, 511 (1898) u. Beibl. Ann Phys. 22, 751 (1898).

Konstanten der Hydrolyse.

Normalgehalt der Lösung an Ammoniak	4	2	1	4/5	3/4	3/5	1/2	2/5	3/10	1/4
Ammoniumchlorid	$15{,}7.10^{-8}$	18.10^{-8}	—	$18{,}3.10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Ammoniumbromid	—	$17{,}7.10^{-8}$	—	$17{,}4.10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Ammoniumsulfocyanat	$17{,}3.10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumnatriumsulfat	—	—	$57{,}6.10^{-7}$	—	—	—	—	—	—	40.10^{-7}
Ammoniumsulfat	—	$72{,}5.10^{-7}$	$52{,}9.10^{-7}$	—	—	—	—	$46{,}8.10^{-7}$	—	$39{,}6.10^{-7}$
Ammoniumchromat	—	—	$13{,}9.10^{-2}$	—	—	—	—	$58{,}3.10^{-3}$	—	—
Ammoniumdichromat	—	—	$11{,}66.10^{-9}$	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumoxalat	—	—	—	—	—	—	$24{,}7.10^{-5}$	—	—	$24{,}7.10^{-5}$
Mohrsches Salz	—	—	$100{,}48.10^{-9}$	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsalz	—	—	$139{,}3.10^{-8}$	—	—	—	$98{,}45.10^{-3}$	—	—	$68{,}5.10^{-3}$
Monoammoniumphosphat	—	—	$22{,}67.10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	—
Diammoniumphosphat	—	$139{,}1.10^{-4}$	—	—	—	—	$76{,}24\,10^{-4}$	—	—	—
Triammoniumphosphat	—	—	—	—	$170{,}93.10^{-4}$	—	—	—	$111{,}79.10^{-4}$	—
Ammoniummolybdat	—	—	—	—	—	144.10^{-8}	—	—	—	—

Normalgehalt der Lösung an Ammoniak	1/5	1/8	1/10	3/50	1/25	1/40	1/50	3/500	1/250	1/400	1/500
Ammoniumchlorid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumbromid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumsulfocyanat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumnatriumsulfat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumsulfat	$34{,}1.10^{-7}$	$26{,}8.10^{-7}$	—	—	—	$8{,}6.10^{-7}$	—	—	—	—	—
Ammoniumchromat	—	—	$13{,}5.10^{-3}$	—	—	$44{,}5.10^{-4}$	—	—	—	6.10^{-4}	—
Ammoniumdichromat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumoxalat	—	—	$12{,}25.10^{-5}$	—	—	$51{,}08.10^{-6}$	—	—	—	—	—
Mohrsches Salz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsalz	—	—	$50{,}3.10^{-3}$	—	—	—	$32{,}7.10^{-3}$	—	—	—	$6{,}12\,10^{-3}$
Monoammoniumphosphat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Diammoniumphosphat	$50{,}52.10^{-4}$	—	—	—	$20{,}77.10^{-4}$	—	—	—	$2{,}57.10^{-4}$	—	—
Triammoniumphosphat	—	—	—	$41{,}41.10^{-4}$	—	—	—	$5{,}19.10^{-}$	—	—	—
Ammoniummolybdat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

wo x die Konzentration der hydrolysierten Moleküle des Salzes und n die Gesamtkonzentration des Salzes in Molen in einem Liter bedeuten.

Die von Walker[1]) für die Chloride des Harnstoffs und der Anilinbasen, von Shields[2]) für mehrere Salze, und von W. Müller[3]), E. Lantelme[4]) und A. Birnbaum[5]) für Natriumphenolat als zutreffend gefundene Beziehung:

$$\frac{x^2}{n-x} = K$$

gilt für die vorliegenden Salze, soweit ersichtlich, nur einigermaßen für Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid. Die Beziehung scheint nach den bisherigen Versuchsergebnissen nur dann zu gelten, wenn die Base der Säure gegenüber sehr stark oder sehr schwach ist. Für gleich schwache Komponenten gilt das Massenwirkungsgesetz überhaupt nicht mehr.[6]) Die übrigen Salze nehmen, je nach dem Verhältnis der Dissoziationsgrade der Komponenten zueinander, eine mehr oder weniger abweichende Stellung ein.

V. Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse vorstehender Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Es wurde im einzelnen ein Verfahren ausgearbeitet, welches aus den beim Destillieren von Ammoniumsalzen über-

---

[1]) Z. ph. Ch. 4, 319 (1889).

[2]) Z. ph. Ch. 12, 167 (1893). Daß auch bei Shields die K-Werte mit der Konzentration ziemlich schwanken, mag folgende Tabelle lehren, die K-Werte für Cyankalium enthält:

Konzentration:	Prozentsatz der Hydrolyse:	$K.10^{-6}$:
0,947	0.31	90
0,235	0.72	122
0,095	1.12	116
0,024	2.34	130

[3]) Dissertation. Gießen 1901.

[4]) Dissertation. Gießen 1906.

[5]) Dissertation. Gießen 1906.

[6]) Z. ph. Ch. 30, 199 (1899).

gehenden Ammoniakmengen eine Berechnung der Hydrolyse dieser Salze ermöglicht.

2. Es wurde nach diesem Verfahren der Betrag (s. S. 266 u. 267) der hydrolytischen Spaltung ermittelt beim Siedepunkt der untersuchten wäßrigen Lösungen von:

1. Ammoniumchlorid, NH_4Cl.
2. Ammoniumbromid, NH_4Br.
3. Ammoniumsulfocyanat, NH_4CNS.
4. Ammoniumnatriumsulfat, NH_4NaSO_4, $3\,H_2O$.
5. Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$.
6. Ammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4$.
7. Ammoniumdichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.
8. Ammoniumoxalat, $(NH_4COO)_2$, H_2O.
9. Mohrsches Salz, $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4$, $6\,H_2O$.
10. Eisenammoniakalaun, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $24\,H_2O$.
11. Phosphorsalz, $(NH_4)NaHPO_4$, $4\,H_2O$.
12. Monoammoniumphosphat, $(NH_4)H_2PO_4$.
13. Diammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$.
14. Triammoniumphosphat, $(NH_4)_3PO_4$.
15. Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4\,H_2O$.

3. Besonderes Verhalten einzelner dieser Salze wurde durch besondere vorliegende Umstände zu erklären versucht.

4. Die Destillation reiner Ammoniaklösungen zeigt, daß keine Proportionalität besteht zwischen Konzentration der Lösung und Partialdruck des Ammoniaks. Der Partialdruck des Ammoniaks nimmt bei zunehmender Verdünnung beschleunigt ab. Diese Beobachtung steht im Einklang mit bereits gewonnenen Anschauungen über die Zusammensetzung wäßriger Ammoniaklösungen.

5. Die Hydrolyse der in mehreren Konzentrationen untersuchten Salze nimmt mit der Verdünnung zu. Doch folgt, mit Ausnahme von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid, — der Salze mit einbasischen starken Säuren — die Zunahme nicht dem Massenwirkungsgesetz in der Ostwaldschen Form:

$$\frac{x^2}{n-x} = K.$$

6. Für die analytische Praxis ergibt sich sowohl aus den hydrolytischen Bestimmungen, als auch nach den gelegentlich der ausgeführten maßanalytischen Bestimmungen mit verdünnten Lösungen unmittelbar gemachten Beobachtungen die Mahnung, Ammoniak besonders in verdünnten Lösungen nicht mit Schwefelsäure zu titrieren, sondern mit Salzsäure, weil die merkliche Hydrolyse des Ammoniumsulfats bei der Titration ein zu frühes Eintreten der sauren Reaktion bedingt.

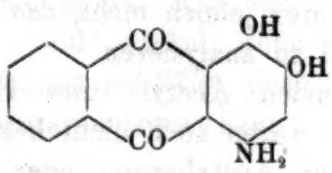
Über Derivate der Amidoalizarine;

von

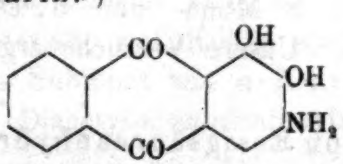
G. Schultz und **J. Erber.**

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München.)

Die beiden bisher bekannten Amidoalizarine α-Amidoalizarin:[1])



und β-Amidoalizarin:[2])



finden zwar schon seit längerer Zeit in großen Mengen technische Verwertung, das erstere unter den Namen Alizaringranat R und Alizarincardinal in der Färberei, das letztere aus Ausgangsmaterial für Alizarinblau, sind aber bisher wissenschaftlich noch wenig untersucht worden.

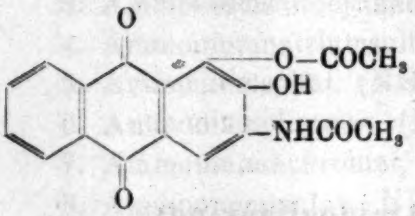
[1]) W. H. Perkin, Jahresber. 1877, 586; Brasch, Ber. 24, 1613.
[2]) Schunck u. Roemer, Ber. 12, 588; Brunner u. Chuard, Ber. 18, 445.

Wir beschreiben im folgenden einige Versuche[1]), welche wir mit diesen Verbindungen ausgeführt haben.

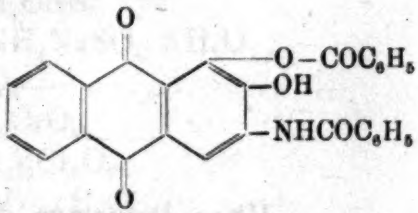
1. Acetylierung und Benzoylierung.

H. Roemer[2]) hat bereits einige Substanzen beschrieben, welche er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid auf β-Amidoalizarin erhielt.

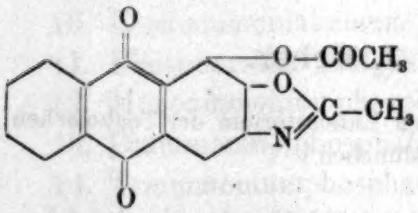
Es waren dieses folgende Verbindungen:



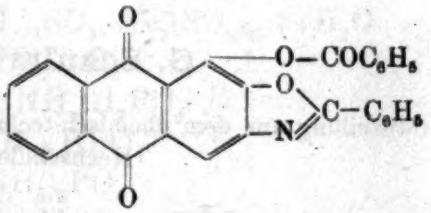
und



Diacetyl-β-Amidoalizarin. Dibenzoyl-β-Amidoalizarin.



und



Äthenylacetylamidoalizarin. Benzenylbenzoylamidoalizarin.

Es gelang Roemer jedoch nicht, das Dibenzoylprodukt rein zu erhalten und zu analysieren.

Die entsprechenden Acetyl- und Benzoylderivate des α-Amidoalizarins waren noch nicht bekannt. Der Theorie nach können bei der Acetylierung oder Benzoylierung des α-Amidoalizarins je 3 Mono- und 3 Diderivate und ein Triderivat entstehen. Unsere Versuche ergaben folgende Resultate.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Amidoalizarin. α-Amidoalizarin löst sich in Essigsäureanhydrid in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter mit rotvioletter Farbe auf. Kocht man α-Amidoalizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, bis die Lösung gelblichbraun geworden ist und eine Probe des Reaktionsproduktes sich in kalter Sodalösung nicht mehr violett färbt, so ist die

[1]) Eine kurze Mitteilung darüber findet sich schon Ber. 35, 906.
[2]) Ber. 18, 1666.

Acetylierung beendet. Man saugt heiß ab und läßt erkalten. Es scheiden sich bald kupferrotbraune Blättchen von fast reinem Diacetyl-α-amidoalizarin aus, dessen Schmelzpunkt bei 245° liegt.

Dieses Diacetylprodukt löst sich am besten in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform und Toluol; aus letzterem ist es am vorteilhaftesten zu kristallisieren. Es ist schwerer löslich in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äther. Wird es mit Alkohol gekocht, so geht es in das isomere bei 205° schmelzende Diacetyl-α-amidoalizarin über (s. u.). Durch heiße konzentrierte Salzsäure wird es in salzsaures α-Amidoalizarin übergeführt. Von Sodalösung wird es erst beim Kochen, von Natronlauge schon in der Kälte zerlegt, wobei es mit violetter Farbe in Lösung geht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine Reihe von Produkten gefällt, die Abstufungen vorstellen vom Diacetylprodukt bis zum Ausgangsmaterial. Versucht man nämlich durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol das Gemisch dieser Körper zu trennen, so erhält man verschiedene Kristallfraktionen, die hellgelbrot bis braun gefärbt sind. Die Produkte sind zwar kristallisiert, haben jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt. Die heller gefärbten Körper färben sich bei 250°—300° dunkel, ohne zu schmelzen. Das dunkelste Produkt schmilzt bei 275°; doch lassen die Resultate von mehreren Elementaranalysen keinen Schluß auf irgend welche Formel zu.

Beim Sublimieren zersetzt sich das Diacetylprodukt vollständig. Es hinterläßt viel Kohle, spaltet Essigsäure ab und liefert ein rotes Sublimat von α-Amidoalizarin. Zur Analyse wurde das Diacetyl-α-amidoalizarin aus Toluol umkristallisiert.

I. 0,3288 g Substanz lieferten 0,7714 g CO_2 und 0,1196 g H_2O.
II. 0,3540 g Substanz lieferten 0,8306 g CO_2 und 0,1288 g H_2O.
III. 0,2428 g Substanz lieferten 9,6 ccm N bei 19° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	63,71	63,98	63,65	— %
H	3,83	4,04	4,04	— „
N	4,13	—	—	4,32 „.

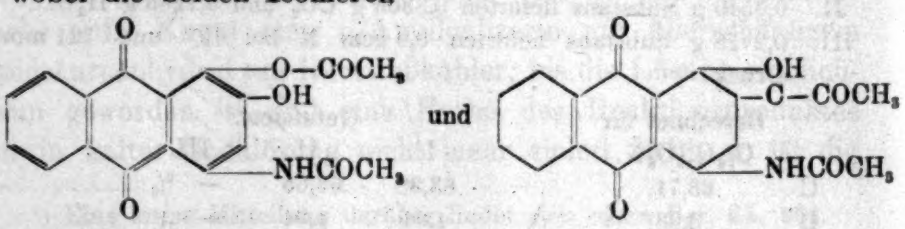
Mäßigt man die Einwirkung des Essigsäureanhydrides in der Weise, daß man das α-Amidoalizarin, mit geschmolzenem Natriumacetat gemischt, der Reaktion des Essigsäureanhydrides auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln unterwirft, bis eben eine Probe mit Sodalösung die vollendete Reaktion anzeigt, so erhält man das oben erwähnte zweite Diacetylprodukt, das schon bei 205° schmilzt. Es kristallisiert aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Nadeln und ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich, als das bei 245° schmelzende Produkt. Dem chemischen Verhalten nach unterscheidet es sich aber nicht von dem ersteren. Durch Sodalösung wird es in der Kälte auch nicht gelöst, wohl aber beim Erwärmen, wodurch die vollständige Acetylierung möglichst einfach festzustellen ist. (Das α-Amidoalizarin wird von Soda in der Kälte schon violett gelöst.) Es unterscheidet sich nur dadurch vom oben beschriebenen Körper (Schmelzp. 245°), daß es aus Alkohol leicht und unzersetzt umkristallisiert werden kann, daß es niedriger schmilzt und daß es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylprodukt vom Schmelzp. 245° übergeht.

I. 0,2106 g Substanz gaben 0,4918 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.
II. 0,2014 g Substanz gaben 0,4724 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
III. 0,1702 g Substanz gaben 6,8 ccm N bei 21° und 725 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 63,71	63,68	63,97	— %
H = 3,83	4,22	3,91	— „
N = 4,13	—	—	4,33 „.

Welche Konstitution dem einen oder dem anderen Diacetylderivat des α-Amidoalizarins zuzuschreiben ist, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Anzunehmen ist wohl, daß in beiden Fällen, analog wie bei dem β-Derivat, jedesmal die Amidogruppe acetyliert ist, wobei die beiden Isomeren



entstehen können.

Die Herstellung eines Monoacetylderivates oder des Triderivates ist uns trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen.

α-Amidoalizarin wird beim Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 180° nicht acetyliert. Man erhält das Ausgangsmaterial zurück, öfters in langen roten Nadeln.

Erhitzt man das α-Amidoalizarin mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr, so erhält man nur bei Temperaturen von 130°—145° kristallisierbare Substanzen, und zwar entsteht bei längerem Erhitzen das Diacetylprodukt vom Schmelzp. 245°, bei kürzerer Dauer und niederer Temperatur der isomere, niedriger schmelzende Körper.

Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure geben nur unvollständige Acetylierung. Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure liefern neben dem bei 245° schmelzenden Körper harzige Produkte. Versuche, in Lösungen von Benzol, Toluol oder Nitrobenzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu acetylieren, lieferten keine besseren Resultate.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Amidoalizarin. Die Benzoylierung nach der Methode von Schotten-Baumann führt in allen ihren Variationen hier zu Mißerfolgen. Weder in sodaalkalischer Lösung, noch bei Gegenwart von Natriumacetat gelingt es, Benzoylprodukte des α-Amidoalizarins zu erhalten. Arbeitet man nach dem Verfahren von Roemer, d. h. durch Erwärmen mit einem Überschuß von Benzoylchlorid, so erhält man eine verharzte Masse, aus welcher man nur Benzoësäure isolieren kann. Es schien daher notwendig, einen Überschuß an Reagens zu vermeiden und dieses auf das Ausgangsmaterial in gelöster oder verdünnter Form einwirken zu lassen. Als brauchbare Lösungsmittel haben sich Toluol und ganz besonders Nitrobenzol erwiesen.

Zur Darstellung des Benzoyl-α-amidoalizarins verfährt man wie folgt:

Man suspendiert das α-Amidoalizarin in so viel Nitrobenzol, daß es sich beim Erwärmen vollständig löst, und läßt in die kochende Lösung, nachdem man die Flamme entfernt hat, durch den aufgesetzten Kühler wenig mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid zufließen. Sofort beginnt eine stürmische Reaktion

unter starker Salzsäureentwicklung. Zur Beendigung derselben erwärmt man unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, und kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden kann. Beim Erkalten kristallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes aus, den Rest kann man durch Zusatz von Alkohol und Äther zur Ausscheidung bringen. Der erhaltene Kristallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgekocht. Einmalige Durchführung dieser Operation genügt, um das Produkt analysenrein zu erhalten. Es schmilzt über 310° und bildet rotbraune, feine Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung dunkelbraun und gelblich schillernd sind. Sie sind in Alkohol und Äther fast unlöslich und in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Nitrobenzol.

I. 0,2330 g Substanz lieferten 0,6008 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.
II. 0,2572 g Substanz lieferten 0,6604 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.
III. 0,1856 g Substanz lieferten 7,4 ccm N bei 17° und 707 mm Druck.

Der Körper entspricht der Zusammensetzung eines Monobenzoylamidoalizarins: $C_{21}H_{13}O_5N$.

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_5N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 70,19	70,32	70,03	— %
H = 3,62	3,83	3,86	— „
N = 3,90	—	—	4,09 „.

Von kochender Salzsäure wird das Benzoylprodukt nicht zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Von kochender Sodalösung wird es nicht verändert, wohl aber von kochender Natronlauge. Das Benzoylprodukt sublimiert unter teilweiser Zersetzung (Abspaltung von Benzoësäure) in prachtvollen roten, gelblich schillernden Nadeln. Die Elementaranalysen der letzteren nähern sich zwar den Werten eines Dibenzoylproduktes (C = 72,99 %, 72,18 %, H = 5,23 %, 5,37 %), allein die konstant auftretenden Differenzen ließen mit Sicherheit nicht darauf schließen.

Aus den braunen Mutterlaugen des Monobenzoylamidoalizarins, enthaltend Nitrobenzol, Alkohol und Äther, schieden sich nach einigen Tagen hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 255° ab. Das Produkt ist löslich in Chloroform, Toluol

und Nitrobenzol, und zeigt seinem chemischen Verhalten nach keinen Unterschied von dem vorher beschriebenen Körper.

Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, die für ein Dibenzoylprodukt stimmen.

I. 0,1432 g Substanz gaben 0,3824 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
II. 0,1513 g Substanz gaben 0,4036 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
III. 0,1252 g Substanz gaben 3,9 ccm N bei 16° und 715 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{17}O_6N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 72,57	72,90	72,75	— %
H = 3,67	3,87	3,71	— „
N = 3,03	—	—	3,42 „.

Um eine größere Ausbeute an Dibenzoylprodukt zu erhalten, wurde bei einer zweiten Darstellung verfahren wie oben, aber ein Überschuß von Benzoylchlorid angewendet und auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Beim Abnutschen blieb ein roter Körper auf dem Filter, der sich als das Ausgangsmaterial erwies. Im Filtrat schied sich ein gelber, kristallisierter Körper aus, unlöslich in Alkohol und Äther, der mit wasserhaltigem Alkohol oder mit Wasser rotviolett wird, sich trocken aber gut hält. Beim Erwärmen entweicht viel Salzsäure. Es war salzsaures α-Amidoalizarin. Im Filtrat desselben ergab sich nur wenig Dibenzoyl-α-Amidoalizarin. Bei wiederholten Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute nur dann eine gute ist, wenn die Reaktionstemperatur, welche ziemlich hoch liegt, durch vorhergehendes Erwärmen erreicht ist, bevor man Benzoylchlorid zugibt; und zwar entsteht als Hauptprodukt das Monobenzoyl-α-amidoalizarin. Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, so entsteht immer mehr oder weniger salzsaures α-Amidoalizarin.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Amidoalizarin. Nachdem die Benzoylierung unter vorerwähnten Bedingungen zu guten Resultaten geführt hatte, wurde diese Methode auch auf das β-Amidoalizarin angewendet, da es Roemer nicht gelang, ein reines Dibenzoylprodukt zu erhalten.

Es wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie beim α-Amidoalizarin, und es ergaben sich ebenso gute Resultate.

5 g β-Amidoalizarin werden mit Nitrobenzol kochend in Lösung gebracht und durch den Rückflußkühler wenig mehr als zwei Moleküle (10 g) Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung färbt sich gelb und wird klar. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendigt. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen und wird mit Alkohol und Äther aufgeschlämmt. Abgenutscht und mit Äther ausgewaschen, bildet es gelbe, verfilzte Nadeln, die unzersetzt sublimieren, bei 252° schmelzen und beim Reiben in hohem Grade elektrisch werden. Sie lassen sich gut aus Chloroform oder Toluol umkristallisieren, so daß es nicht nötig ist, zum Nitrobenzol zu greifen, wie beim Dibenzoyl-α-Amidoalizarin.

Durch Kochen mit Sodalösung wird das β-Derivat nicht angegriffen, dagegen wird es mit Natronlauge dunkelviolett, ohne sich zu lösen; mit Salzsäure wird die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt.

Ein so behandeltes Produkt löst sich dann auch in der Kälte in Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper rot und leicht auf und wird durch Wasser wieder gefällt. Dabei tritt aber eine Veränderung ein. Bei kurzer Einwirkungsdauer, also nicht länger als 5 Minuten, erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser einen rein gelben Körper, der bei 275° schmilzt (s. u.); bei längerer Einwirkung steigt der Schmelzpunkt auf 320° (s. u.).

Die Analysen lassen nun keinen Zweifel, daß nach diesem einfachen Verfahren in guter Ausbeute und rein das Dibenzoylprodukt des β-Amidoalizarins erhalten wird, während sowohl das α-, wie das β-Amidoalizarin durch Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid verharzt werden.

I. 0,2562 g Substanz lieferten 0,6796 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.
II. 0,2604 g Substanz lieferten 0,6914 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.
III. 0,2512 g Substanz lieferten 7,9 ccm N bei 18° und 711 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{17}O_6N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 72,57	72,34	72,42	— %
H = 3,67	3,87	3,71	— „
N = 3,03	—	—	3,41 „.

Wie oben erwähnt, erleidet das Dibenzoyl-β-Amidoalizarin durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure eine Zersetzung, die um so weitgehender ist, je länger sie dauert. Man löst das Dibenzoylprodukt in viel konzentrierter Schwefelsäure, wobei beim Schütteln eine rote, klare Lösung entsteht, die man dann sogleich in viel Wasser gießt. Das ausgefällte Produkt wird abgenutscht, bis zur Neutralität gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. In der erkalteten Lösung vervollständigt man die Ausscheidung durch Zusatz von Alkohol und Äther. Nach dem Absaugen und einmaligen Auskochen mit Äther erhält man den Körper in dunkelgelben, verfilzten Nadeln, die glatt bei 275° schmelzen. Dieser Körper wird durch konzentrierte kochende Salzsäure nicht zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure wird er rot gelöst und mit Wasser wieder gelb gefällt. Durch kochende Sodalösung wird er schmutzig blau gefärbt, aber nicht gelöst, mit Säure erscheint die ursprüngliche gelbe Farbe wieder. Natronlauge färbt in der Kälte schon blau.

Der Körper sublimiert in gelben Nadeln, doch unter ziemlicher Zersetzung und Kohleabscheidung. In Alkohol löst er sich bräunlichviolett; in Äther, Benzol und Chloroform ist er schwer löslich, etwas leichter in Toluol, am besten in Nitrobenzol.

I. 0,2412 g Substanz gaben 0,6242 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.
II. 0,1698 g Substanz gaben 0,4372 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_5N$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,19	70,58	70,51 %
H = 3,62	4,13	3,94 „ .

Die Resultate stimmen unter sich gut, doch überschreiten sie die Fehlergrenze um ein Geringes. Es ist aber kaum zu bezweifeln, daß hier ein Monobenzoyl-β-amidoalizarin vorliegt. Durch die kurze Einwirkung der Schwefelsäure wird also eine Benzoylgruppe abgespalten.

Läßt man dagegen die Schwefelsäure mindestens 1 bis 2 Stunden lang darauf einwirken, und gießt dann in Wasser, so erhält man ein gelblichbraunes Produkt, das nach den oben angegebenen Reinigungsmethoden bei 320° schmilzt und aus Nitrobenzol in gelblichbraunen Nadeln kristallisiert.

Im Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure ist kein Unterschied im Vergleich zum vorigen Körper zu bemerken. Gegen Sodalösung und Natronlauge ebenso, doch ist die Rückbildung mit Säure eine bedeutend langsamere. Auch beim Sublimieren verhält sich dieser Körper dem vorhergehenden ähnlich, und in der Löslichkeit ist kaum ein Unterschied zu bemerken.

Leider gaben hier die Elementaranalysen keinen Aufschluß für die Formel. Die Werte

I. 71,41 % C; 3,73 % H
II. 71,22 % C; 3,59 % H

liegen in der Mitte zwischen einem Mono- und einem Dibenzoylprodukt.

2. Diazotierungsversuche.

Es wurde schon einigemale versucht, Amidoalizarine zu diazotieren. Auerbach schreibt in seinem Buch „Das Anthracen", 1880, Seite 152, daß beim Diazotieren und Umkochen des β-Amidoalizarins Purpurin gebildet werde. Caro[1]) fand, daß das α-Nitroalizarin beim Erwärmen mit Schwefelsäure Purpurin liefert. Da nun beide Angaben sich widersprechen, so hat Brasch[2]) die Versuche wiederholt. Nach seinen Angaben gelingt es nicht, α-Amidoalizarin vollständig in die Diazoverbindung überzuführen. Die Bedingungen, unter welchen man diazotieren kann, können aber sehr variiert werden, und das mag auch der Grund sein, daß es Brasch anscheinend nicht gelang, die reine Diazoverbindung zu fassen. Später haben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in ihrem Patent Nr. 97688[3]) gezeigt, daß α-Amidoalizarin sich beim Diazotieren und Umkochen der Diazoverbindung in Purpurin überführen läßt.

Die Versuche wurden kontrolliert, und es ergab sich, daß sich das α- und das β-Amidoalizarin quantitativ diazotieren lassen.

2 g α-Amidoalizarin wurden in 40 ccm gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Eis gut gekühlt und

---

[1]) Ann. Chem. 201, 353.
[2]) Ber. 24, 1613.
[3]) Vgl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation V, 274.

möglichst langsam unter fleißigem Rühren eine Lösung von 6,9 g reinem Natriumnitrit in 250 ccm Wasser zugetröpfelt. Der Theorie nach wären 19,8 ccm dieser Lösung erforderlich; verbraucht wurden 21,5 ccm.

Die dunkelrote, schwefelsaure Lösung färbte sich während des Diazotierens allmählich bräunlich, und mit der zunehmenden Verdünnung durch die Nitritlösung schied sich das α-Diazoalizarinsulfat in äußerst kleinen, gelbbraunen Kriställchen aus.

Es wurde nun das Reaktionsgemisch, unter Kühlung, mit Alkohol mäßig verdünnt und der Niederschlag abgenutscht. Das Produkt ist gelblichbraun und läßt mit freiem Auge schon die glänzenden, nadelförmigen Kriställchen erkennen. Mit viel Alkohol entsteht eine braunviolette Lösung, vermutlich die freie Diazoverbindung, die beim Kochen orangegelb wird. Auf Zusatz von Natronlauge tritt eine rotviolette Farbe auf. Die mit Wasser oder verdünnten Säuren gekochte Verbindung wird auf Zusatz von Alkalien rein rot gelöst, während beim Erwärmen des α-Diazoalizarinsulfates mit Alkalien sofort unter starker Stickstoffentwicklung eine rein blaue Lösung entsteht.

Beim Sublimieren des Diazoniumsalzes entstehen dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 255°—257°, die sich in Alkalien rein rot lösen, und tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf. Es wurde nun die Diazotierung mit größeren Mengen von α-Amidoalizarin ausgeführt, und teils mit Nitrit, teils mit gasförmiger, salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) diazotiert. In beiden Fällen wurde das in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Produkt in Wasser gegossen, wobei sich ein brauner, flockiger Niederschlag ausschied. Schon beim Stehen über Nacht war eine geringe Zersetzung und Stickstoffentwicklung bemerkbar. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Tontellern getrocknet. Es zeigte sich nun, daß Kochen einer Probe mit verdünnten Säuren eine kräftige Stickstoffentwicklung hervorrief und das Umkochungsprodukt sich mit rein roter Farbe in Alkalien löste. Eine Probe des braunroten Körpers sublimiert lieferte prächtige, lange, rote Kristallnadeln vom Schmelzp. 255°—257°, die alle Reaktionen des Purpurins zeigten.

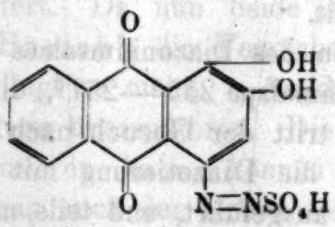
Mit Alkalien tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Stickstoffentwicklung auf. Der Körper löst sich unter Schäumen vollkommen mit rein blauer Farbe, und wird mit Säuren als brauner, flockiger Niederschlag gefällt. Beim Sublimieren desselben zwischen zwei Uhrgläsern entstanden rote, spießige Nadeln vom Schmelzp. 280°. Sie erwiesen sich als Alizarin.

Die Untersuchungen bestätigen also die Angaben von Brasch in bezug auf das Verhalten des α-Diazoalizarinsulfates beim Umkochen in saurer und alkalischer Lösung.

Das beim quantitativ durchgeführten Diazotierungsversuch erhaltene α-Diazoalizarinsulfat wurde nach dem Auswaschen mit wasserfreiem Äther im Vakuumexsikkator getrocknet und so zur Analyse verwendet.

0,5560 g Substanz wurden mit Wasser erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Das fast unlösliche Umkochungsprodukt (Purpurin) wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die kochende Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Es ergaben sich 0,2732 g $BaSO_4$, entsprechend 6,73 % Schwefel.

Berechnet für



ergibt sich ein Gehalt von 8,78 % S.

Eine zweite Analyse von frisch dargestellter Substanz ergab aus

0,9128 g Diazoniumsalz
0,4680 g $BaSO_4$ = 7,04 % S.

Es liegt zwar zweifellos das Sulfat des α-Diazoalizarins vor, allein es ist nach dieser Darstellungsmethode nicht zu vermeiden, daß eine teilweise Zersetzung stattfindet. Das Umkochungsprodukt ist, wie oben erwähnt, Purpurin und absolut frei von Schwefel; es wird durch Behandlung mit Wasser die Schwefelsäure glatt abgespalten. Der Zersetzungspunkt des zur Analyse verwendeten Produktes lag bei 140°; das Diazoniumsalz schmilzt unter starkem Schäumen ziemlich allmählich und färbt sich dabei dunkel.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem β-Amidoalizarin, wie oben beschrieben, so nehmen 2 g Substanz, in 40 ccm konzentrierter gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst, 22 ccm der obigen Nitritlösung auf. Es scheiden sich auch hier durch die Verdünnung gelbliche Kriställchen aus. Gegen Ende der Reaktion verursachte jeder einfallende Tropfen Nitritlösung eine rötliche Färbung. Verdünnt man hier mit Alkohol, so wird die Diazoverbindung ziegelrot; beim Trocknen und Liegen an der Luft dunkelt sie nach.

Während nun das α-Diazoalizarinsulfat unter Übergang in Purpurin sublimiert, verpufft das trockene Pulver der β-Diazoverbindung heftig beim Erwärmen; verhält sich also wie ein echtes Diazoniumsalz der Benzolreihe, obwohl es kein Salz ist (s. u.). Kocht man nun diese frische β-Diazoverbindung mit Alkalien, selbst unter Alkoholzusatz, so entsteht eine rote Lösung, die ganz an eine alkalische Purpurinlösung erinnert, und dieser Umstand scheint Auerbach zur Annahme bestimmt zu haben, daß Purpurin entstünde.

Die alkalische Lösung wurde lange gekocht (ca. 2 Stunden lang) und dann angesäuert. Der ausfallende braune Niederschlag gab nach dem Trocknen dann beim Sublimieren Alizarin. Ebenso widerstandsfähig erwies sich das β-Diazoalizarin beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren. Die Versuche wurden mit verschiedenen Abänderungen wiederholt.

Gießt man die konzentrierte schwefelsaure Lösung der β-Diazoverbindung in Wasser, so scheidet sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag aus, der bei langem Stehen etwas dunkler wird, aber keine Stickstoffentwicklung wahrnehmen läßt. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag verpufft selbst nach Wochen ebenso heftig, wie kurz nach der Darstellung.

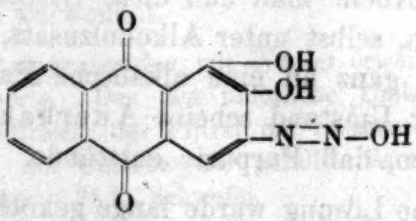
Durch längeres Stehenlassen in schwefelsaurer Lösung oder längeres Aufbewahren in trockenem Zustand wird die Diazoverbindung leichter angreifbar. In Natronlauge löst sie sich erst rotviolett und mit zunehmender Stickstoffentwicklung blau. Die daraus mit Säure erhaltene Fällung liefert beim Sublimieren prächtige Nadeln von Alizarin. Auch beim Umkochen mit Säuren oder mit Alkohol entsteht Alizarin.

Anthragallol, das man entsprechend dem Purpurin hätte erwarten können, wurde nicht erhalten.

Auch hier wurde der Körper zur Analyse verwendet, welcher bei der quantitativ durchgeführten Diazotierung erhalten wurde. Das ziegelrote, trockene Pulver zeigt einen Zersetzungspunkt, der bei 135° liegt. Bei der Prüfung auf Schwefel ergab es sich als vollkommen schwefelfrei; und zwar mußte die Substanz mit Salpetersäure vollständig oxydiert werden, da beim Erhitzen ein Verpuffen eintritt, also ein Schmelzen mit metallischem Kalium kaum durchführbar ist. Die Oxydation mit Salpetersäure geht leicht und glatt vor sich.

0,1967 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 28° und 715 mm Druck = 9,53 % N.

Berechnet für



9,86 % N.

Der Gehalt an Stickstoff ist etwas zu niedrig, doch ist das leicht erklärlich, da die Substanz am Licht nachdunkelt.

Beide Diazoverbindungen zeigen ähnliches Verhalten, wenn man sie aus ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser ausfällt. Die braungelbe, bezw. gelbe Farbe des Diazoalizarinsulfates wird braunviolett bezw. rot. Es macht den Eindruck, als ob auch die Salze der Diazoverbindung ebenso leicht zersetzt, d. h. hydrolytisch gespalten werden, wie die Salze des Amidoalizarins.

Befeuchtet man nämlich reines, trockenes α-Diazoalizarinsulfat auf Kongopapier mit etwas Alkohol, so wird dieses kaum blau gefärbt, weil die Diazoverbindung mit wenig Alkohol, ebenso wie salzsaures α-Amidoalizarin nicht hydrolysiert. Befeuchtet man aber mit einem Tropfen Wasser, so wird das Kongopapier stark blau, das Diazoalizarinsulfat unter Abspaltung der Schwefelsäure bräunlich. Übergießt man das trockene α-Diazoniumsulfat mit Wasser im Reagenzröhrchen und filtriert, so gibt das Filtrat die Schwefelsäurereaktion. Der braune, ungelöste Rückstand stellt aber die freie Diazoverbindung dar,

weil erst beim Erwärmen reichlich Stickstoff entwickelt wird, und leicht und glatt Purpurin entsteht. Die α-Diazoverbindung verpufft auch kaum, sondern liefert das rote Purpurinsublimat.

Anders verhält sich das β-Diazoalizarinsulfat; bei diesem wird schon durch Alkohol die Schwefelsäure abgespalten. Die trockene Verbindung verpufft heftig unter vollkommener Zerstörung. Außerdem ist die frisch dargestellte Verbindung sehr widerstandsfähig gegen Reagentien, erst nach längerem Aufbewahren wird die Diazoverbindung leichter angreifbar.

3. Versuche zur Herstellung von Azofarbstoffen aus den Diazoverbindungen des Alizarins.

Mit dem α-Diazoalizarinsulfat ließen sich alkalisch keine Kupplungsversuche durchführen, da Alkalien in der Kälte eine stürmische Stickstoffentwicklung hervorriefen. In saurer Lösung konnten keine Kupplungserscheinungen wahrgenommen werden.

Das β-Diazoalizarin ist in alkalischer Lösung beständiger und löst sich klar mit roter Farbe. Versetzt man nun mit alkalischer R-Salzlösung (β-Naphtoldisulfosäure R), so scheidet sich ein geringer, dunkel gefärbter Niederschlag aus, den man durch Aussalzen vermehren kann. Die Untersuchung ergab daß er Stickstoff und Schwefel enthielt, daß also anscheinend eine Kuppelung, wenn auch eine sehr unvollständige, gelang. Der entstandene „Farbstoff" ist aber wenig beständig, denn beim Versuche des Ausfärbens, wobei sehr minderwertige Töne erzielt wurden, ist noch eine Stickstoffentwicklung zu beobachten. Dennoch hat die Ausfärbung keine Ähnlichkeit mit Alizarin, so daß die Bildung eines neuen Farbstoffes nicht bezweifelt werden kann.

Diese Diazoverbindungen weichen also wesentlich ab von denjenigen der Benzolreihe. Der Grund dieses eigentümlichen Verhaltens kann erstens liegen in dem Charakter des Anthrachinonmoleküls, zweitens in den durch die beiden Hydroxylgruppen verstärkten sauren Eigenschaften des Dioxyanthrachinons. Die verschieden leicht stattfindende Hydrolyse der Diazoniumsalze ist dann in der relativen Entfernung der Amido- bezw. Diazogruppen von den Hydroxylen zu suchen.

Die Diazogruppen können hier ebenso leicht wie bei anderen Diazoniumsalzen beim Behandeln mit Jodkalium, durch Jod ersetzt werden. Die resultierenden Jodalizarine liefern braune Farbentöne beim Ausfärben auf gebeiztem Zeuge.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der Diazoverbindungen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe miteinander, so zeigt sich, daß die Zersetzlichkeit abnimmt mit der zunehmenden Größe des Moleküls. Beim Naphtalin- und Anthracenkern ist außerdem eine ziemliche Variation möglich in bezug auf die relative Entfernung der Diazogruppe von sauren Gruppen. Je größer diese Entfernung, desto gemäßigter ist die Zersetzung der Diazoverbindung. Die Beständigkeit wird erhöht durch Einführung saurer Reste. Da diese Erscheinungen an den Diazoverbindungen der Benzolreihe am eingehendsten untersucht sind, ist es nicht schwer, hier einige Beispiele dafür anzugeben.

Das freie Diazobenzol, von Griess[1]) aus Diazobenzolkalium mit Essigsäure erhalten, ist ein Öl, welches sich nur wenige Minuten unzersetzt hält. Das Bromdiazobenzol läßt sich in Form feiner, gelber Nadeln abscheiden, die weit beständiger sind, als das Diazobenzol.[2]) Das salpetersaure Diazobenzol ist bekanntlich sehr explosiv. Das salpetersaure Bromdiazobenzol ist viel beständiger und weniger explosiv als obiges. Das schwefelsaure Bromdiazobenzol ist so beständig, daß es aus wäßriger Lösung durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert erhalten werden kann. Das salpetersaure Dibromdiazobenzol kann sogar durch Eindampfen der wäßrigen Lösung bei gelinder Wärme in Kristallen erhalten werden.

Zur Vervollständigung folgen noch zwei Beispiele aus der Naphtalinreihe.

Die 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure, durch Diazotieren der Naphtionsäure erhalten, ist gegen Reibung und Stoß unempfindlich und verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung von sehr voluminöser Kohle. Die 1,8-Diazonaphtalinsulfonsäure verpufft beim Erhitzen nicht, sondern verwandelt sich dabei unter Stickstoffentwicklung in Naphtosulton.

Das β-Diazoalizarin nähert sich also seinem Verhalten nach mehr den Diazoverbindungen der Naphtalinreihe. Beim α-Diazoalizarin tritt der Charakter einer Diazoniumverbindung aber mehr zurück.

---

[1]) Ann. Chem. 137, 58 (1866).

[2]) Kekulé, Lehrbuch II, S. 733.

4. Sulfurierung von α-Amidoalizarin.

Erwärmt man nach dem Verfahren des D.R.P. Nr. 82938[1]) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst α-Amidoalizarin mit der 10fachen Menge konzentrierter rauchender Schwefelsäure, deren Gehalt an SO_3 20—40 % beträgt, bis sich eine Probe nach dem Kochen mit Wasser vollkommen auflöst, so ist die Sulfurierung beendigt. Beim Eingießen in Wasser oder Aufgießen auf Eis fällt ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus, den man zweckmäßig von der überschüssigen Schwefelsäure abfiltriert. Das rot gefärbte Filtrat enthält nicht viel von der Sulfonsäure. Der rotbraune Niederschlag (wahrscheinlich ein Schwefelsäureäther) geht bei richtiger Sulfuration fast vollkommen beim Aufkochen mit Wasser mit karmoisinroter Farbe in Lösung, wobei die α-Amidoalizarinsulfonsäure entsteht.

Das saure, klare Filtrat wird mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, wobei sich der Sättigungspunkt scharf erkennen läßt an dem Auftreten des blauvioletten Kalksalzes. Man setzt etwas Alkohol zu, um den Gips vollständig zur Abscheidung zu bringen, und nutscht ab. Das karmoisinrote Filtrat wird eingedampft, wobei die Säure in braunen Krusten erhalten wird, die sich leicht in Wasser lösen. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt die Sulfonsäure körnig kristallinische Massen dar, die sich unterm Mikroskop als ein Aggregat von warzigen Kristallen zu erkennen geben. In Äther sind sie fast unlöslich.

Die freie α Amidoalizarinsulfonsäure gibt mit Chlorcalciumlösung keine Fällung, weil das Kalksalz in Säuren leicht löslich ist. Mit Chlorbaryum erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag des Baryumsalzes, das kalt fast unlöslich, in Wasser ziemlich löslich ist, und daraus umkristallisiert werden kann. Von konzentrierter Salzsäure wird es gelbrot gelöst. Das auf gleichem Wege erhaltene Silbersalz ist rotbraun und in heißem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil wieder aus. In Alkohol ist es schwer löslich. Es bildet mikroskopisch kleine Nadeln, die zu Aggregaten ver-

[1]) Vergl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 329.

wachsen sind. Zur Analyse wurde das Baryumsalz aus heißem Wasser umkristallisiert und getrocknet.

0,3404 g des Salzes wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst, und zur Zerstörung der organischen Substanz vorsichtig etwas Kaliumchlorat zugesetzt. Der größte Teil der Säure wird auf dem Wasserbad verdampft, ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und nach einigem Aufkochen filtriert.

Es ergaben sich 0,0944 g $BaSO_4$ = 16,34 % Ba.

Berechnet für $(C_{14}H_8O_7NS)_2Ba$: 16,71 % Ba.

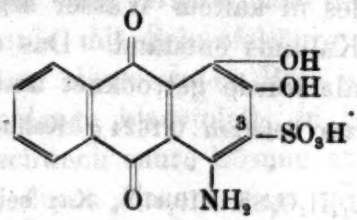
In ähnlicher Weise wurde auch die Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Substanz wurde, wie oben, in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Kaliumchlorat vollständig zersetzt, die Säure auf dem Wasserbad möglichst eingeengt und alsdann die mit Wasser wieder verdünnte Lösung heiß mit Chlorbaryum versetzt.

0,3840 g Substanz gaben 0,2138 g $BaSO_4$, entsprechend 7,65 % Schwefel; berechnet für Amidoalizarinmonosulfonsäure 7,95 % S.

Zur Feststellung der Konstitution der Sulfonsäure wurde eine Probe mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydiert. Allein dieses Oxydationsmittel erwies sich sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung als zu kräftig. Es wurde daher eine weitere Probe mit Salpetersäure behandelt. Außer einer starken Stickoxydentwicklung und langsamem Farbenübergang von Rot zu Gelb machte sich der Geruch nach Blausäure bemerkbar. Die goldgelbe, stark salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbad möglichst zur Trockene eingedampft und durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure von harzigen Beimengungen befreit. Das Oxydationsprodukt war nicht vollständig zur Trockene zu bringen. Eine kleine Probe desselben erwies sich als stickstofffrei. Es wurde durch Aufkochen mit Kreide gereinigt, und lieferte einen hellgelben, kristallinischen Körper, der unter starkem Schäumen bei 180°—185° schmolz. Der zweite Teil des Oxydationsproduktes wurde zwischen zwei Uhrgläsern langsam sublimiert. Das Sublimationsprodukt bestand aus langen, fast farblosen Nadeln. Das Aussehen, sowie der Schmelzpunkt von 128°—129° ließen keinen Zweifel bestehen, daß hier Phtalsäureanhydrid vorlag, was noch durch die Fluoresceïnschmelze bewiesen wurde.

Im Filtrat des Oxydationsproduktes wurde mit Chlorbaryum eine starke Fällung von schwefelsaurem Baryum erhalten. Damit ist die Stellung der Sulfogruppe und die

Konstitution dieser α-Amidoalizarinmonosulfonsäure aufgeklärt und bewiesen. Es war vorauszusehen, daß die Sulfongruppe in den schon teilweise substituierten Kern eintreten werde, und da hier nur eine Stelle noch frei ist, so kann die Sulfonsäure nur folgende Konstitution haben:



Sie ist demnach 1,2-Dioxy-4-amidoanthrachinon-3-sulfonsäure.

Bei der Darstellung dieser Sulfonsäure in größeren Mengen fällt es auf, daß die Sulfurierungsschmelze nie vollständig in Lösung gebracht werden kann. Es bleibt stets ein kleiner Teil zurück, den man dem Aussehen nach für unverändertes Ausgangsmaterial halten könnte; allein die Lösung desselben in konzentrierte Schwefelsäure ist nicht rot, sondern bräunlich, ähnlich der Lösung der oben beschriebenen Sulfonsäure (in konzentrierter Schwefelsäure). In Wasser ist der Körper nahezu unlöslich; er löst sich karmoisinrot in Alkohol und Alkalien. Er ist nach dem Auswaschen und Trocknen schwefelhaltig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man eine dunkelbraune Kristallmasse, die beim Sublimieren schweflige Säure abspaltet, nach längerem, wiederholten Eindampfen mit Salpetersäure aber Phtalsäure liefert, so daß es den Anschein erweckt, die Sulfongruppe werde bei der Oxydation abgespalten.

Wird die α-Amidoalizarinsulfonsäure diazotiert und die Diazoverbindung verkocht, so entsteht nach D.R.P. Nr. 97 688 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning Purpurinsulfonsäure.

Wir können dieses bestätigen, erhielten dabei aber gleichzeitig Alizarinsulfonsäure.

Wir verfuhren bei der Darstellung der Purpurinsulfonsäure in der Weise, daß wir die in stark saurer Lösung erhaltene Diazoverbindung 1—2 Tage lang stehen ließen und dann auf dem Wasserbade auf 50°—60° erwärmten.

Es machte sich dabei ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar, dessen Verschwinden die beendigte Reaktion anzeigt. Mit Alkali versetzt, gab eine Probe eine rotviolette Lösung. Um die Säure rein zu erhalten, wurde mit einer konzentrierten Lösung von Chlorkalium versetzt, solange noch ein Niederschlag des in kaltem Wasser schwer löslichen purpurinsulfonsauren Kaliums entstand. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Salz wurde getrocknet und analysiert.

0,710 g des Salzes lieferten 0,1624 g Kaliumsulfat, d. i. 10,29 % Kalium.

Berechnet für $C_{14}H_7O_8SK$: 10,47 % Ka; beim Erhitzen des Salzes sublimiert Purpurin (Schmelzp. 255°—257°).

Das gelbe, schwefelsaure Filtrat, welches beim Abfiltrieren des purpurinsulfonsauren Kaliums erhalten wurde, wurde mit Calciumkarbonat möglichst neutralisiert, der Gips abgenutscht und die gelbe Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Es entstand eine beträchtliche Fällung eines violetten Baryumsalzes, das sich in Mineralsäuren gelb löste, in Essigsäure aber unlöslich war.

In der Erwartung, durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Purpurinsulfonsäure zu erhalten, wurde das Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und gab einen orangegelben Brei, der leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther war. In Alkalien löste er sich rotviolett, in Ammoniak oder Sodalösung rot. Mit Chlorkalium entstand nur eine Trübung. Purpurinsulfonsäure lag also hier nicht vor.

Es wurden nun mit dieser Säure einige Sublimationsversuche angestellt.

Die Säure für sich erhitzt, lieferte kein Sublimat. Die Sublimation des Kalium- und Ammonsalzes ergab Alizarin. Es lag hier also eine Alizarinsulfonsäure vor, die sich in beträchtlicher Menge neben der Purpurinsulfonsäure bildete. Dieses unerwartete Auftreten von Alizarinsulfonsäure und das Verhalten des α-Diazoalizarinsulfates beim Umkochen in alkalischer Lösung veranlaßte uns, auch das gleiche zu versuchen mit der diazotierten α-Amidoalizarin-3-sulfonsäure.

Es wurde in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natrium-

nitrit unter Kühlung diazotiert, bis ein Tropfen der Lösung Jodkaliumstärkepapier blau färbte. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in Natronlauge gegossen. Es entstand eine blauviolette Lösung, aus welcher sich lebhaft Stickstoff entwickelte. Eine Stunde lang wurde kalt gerührt und dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Umkochung beendigt. Sodann wurde mit Schwefelsäure eben neutralisiert, wobei die Lösung zu einem roten Brei erstarrte. Letztere löste sich in Natronlauge blauviolett, in Sodalösung rot, in Säuren gelb. Die schwach saure Lösung gab mit Chlorkalium nur eine Trübung; durch Zusatz eines großen Überschusses von konzentrierter Chlorkaliumlösung und etwas Alkohol entstand eine gelbe, kristallinische Fällung des Kaliumsalzes, das sich aber beim Verdünnen mit Wasser sehr leicht löste.

Der Hauptteil des Natronsalzes wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und mit Alkohol das Glaubersalz gefällt und abfiltriert. Nach dem Einengen und wiederholten Behandeln mit Alkohol wurden alle anorganischen Salze entfernt. Zuletzt hinterblieb beim Eindampfen eine gelbe, dicke Lösung, in welcher mit Äther ein gelber Niederschlag gefällt wurde. Dieser war frei von anorganischen Bestandteilen und löste sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, in Ammoniak und Sodalösung rot, in Natronlauge rotviolett. Die Säure zeigte das gleiche Verhalten wie die aus dem Alizarinrot S (alizarinmonosulfonsaurem Natron) dargestellte Alizarinsulfonsäure. Es wurde nun durch Aussalzen mit Chlorkalium das Kaliumsalz dargestellt, das sich von dem der Purpurinsulfonsäure äußerlich gar nicht unterscheidet, und analysiert.

0,4792 g des Salzes, im Exsikkator getrocknet, verloren beim Erhitzen im Thermostaten auf 105°

0,0200 g Wasser = 4,27 % H_2O.

Mit Salpetersäure befeuchtet und mit Schwefelsäure abgeraucht, hinterblieben 0,1145 g Kaliumsulfat = 10,72 % Ka.

Berechnet für das Kaliumsalz der Alizarinsulfonsäure mit 1 Mol. Kristallwasser, ergeben sich folgende Zahlen:

4,59 % Wasser,
10,89 % Kalium.

Die Analysen der Salze der Alizarin-, sowie der Purpurinsulfonsäure sind hier nicht ausschlaggebend, denn die theore-

tischen Werte differieren nur sehr wenig. Sicheren Aufschluß, welche der beiden Säuren vorliegt, liefert ein Sublimationsversuch. Jede der beiden Säuren spaltet dabei schweflige Säure ab und liefert dann den charakteristischen Bestandteil, Purpurin bezw. Alizarin.

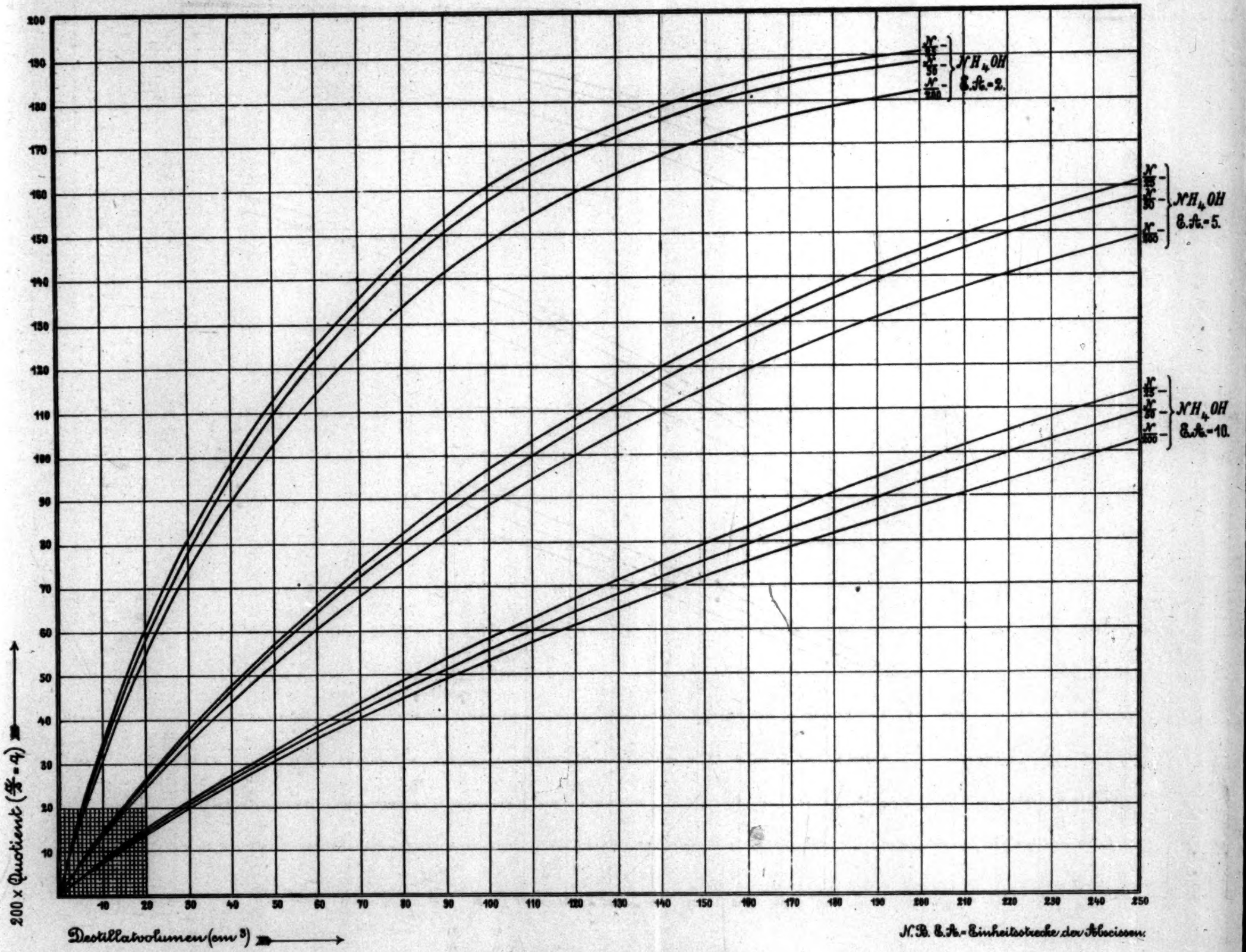
Ebenso führt zum Ziel das Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck. Auch durch dieses Verfahren wird die Sulfogruppe abgespalten, und es hinterbleibt Purpurin bezw. Alizarin. —

Wie eingangs betont, entsteht neben der Purpurinsulfonsäure auch die Alizarin-3-sulfonsäure, welche beim Aussalzen mit Chlorkalium dem Kaliumsalz der Purpurinsulfonsäure beigemischt ist.

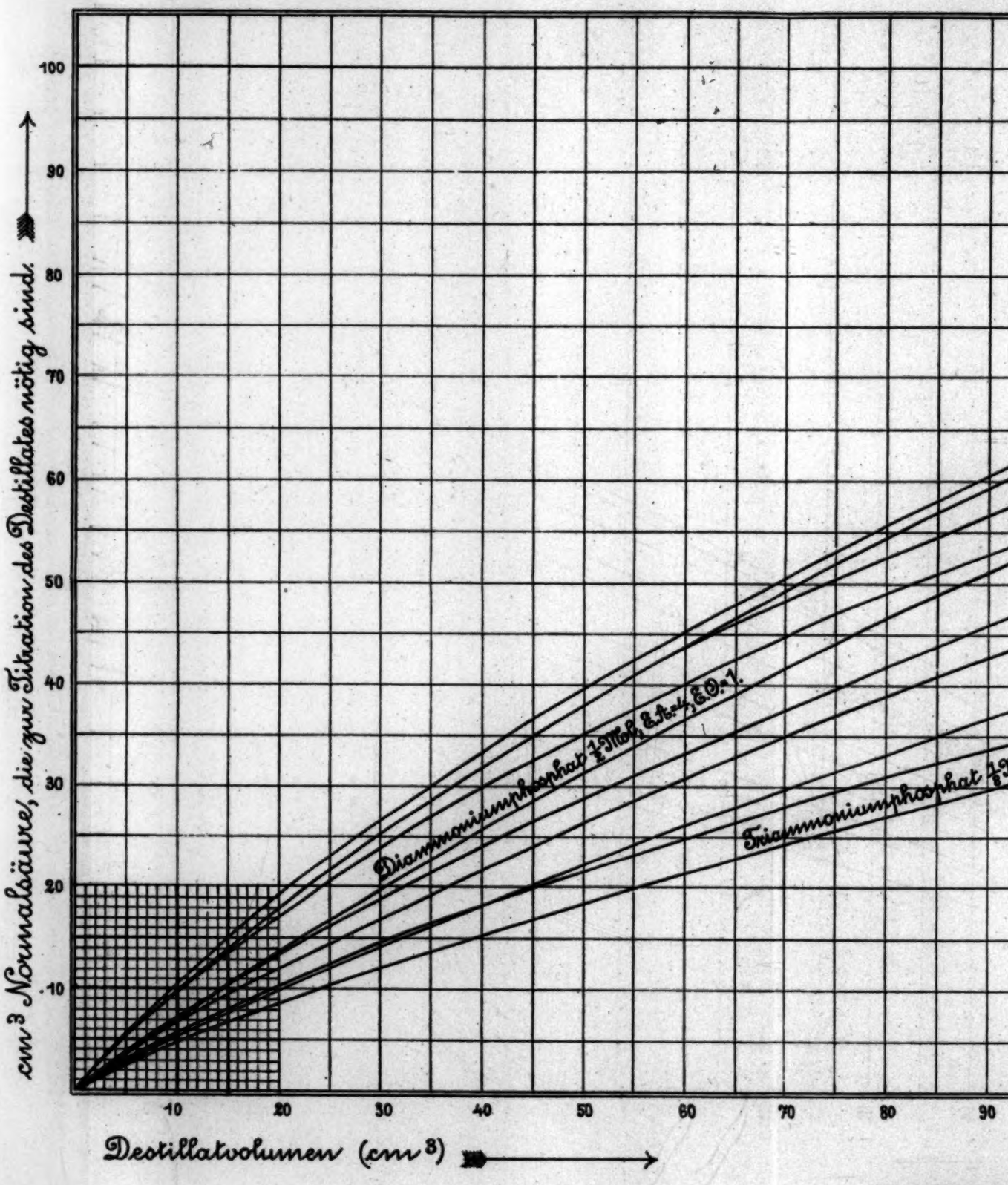
Diese Purpurinsulfonsäure scheint mit derjenigen identisch zu sein, welche man durch Sulfonieren des Purpurins und durch Oxydation von Alizarinsulfonsäure mit Salpetersäure (D. R. P. 84774) erhält.

Die Alizarin-3-sulfonsäure zeigt gleiche Reaktionen und Eigenschaften wie diejenige, welche durch Sulfurieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erhalten wird.

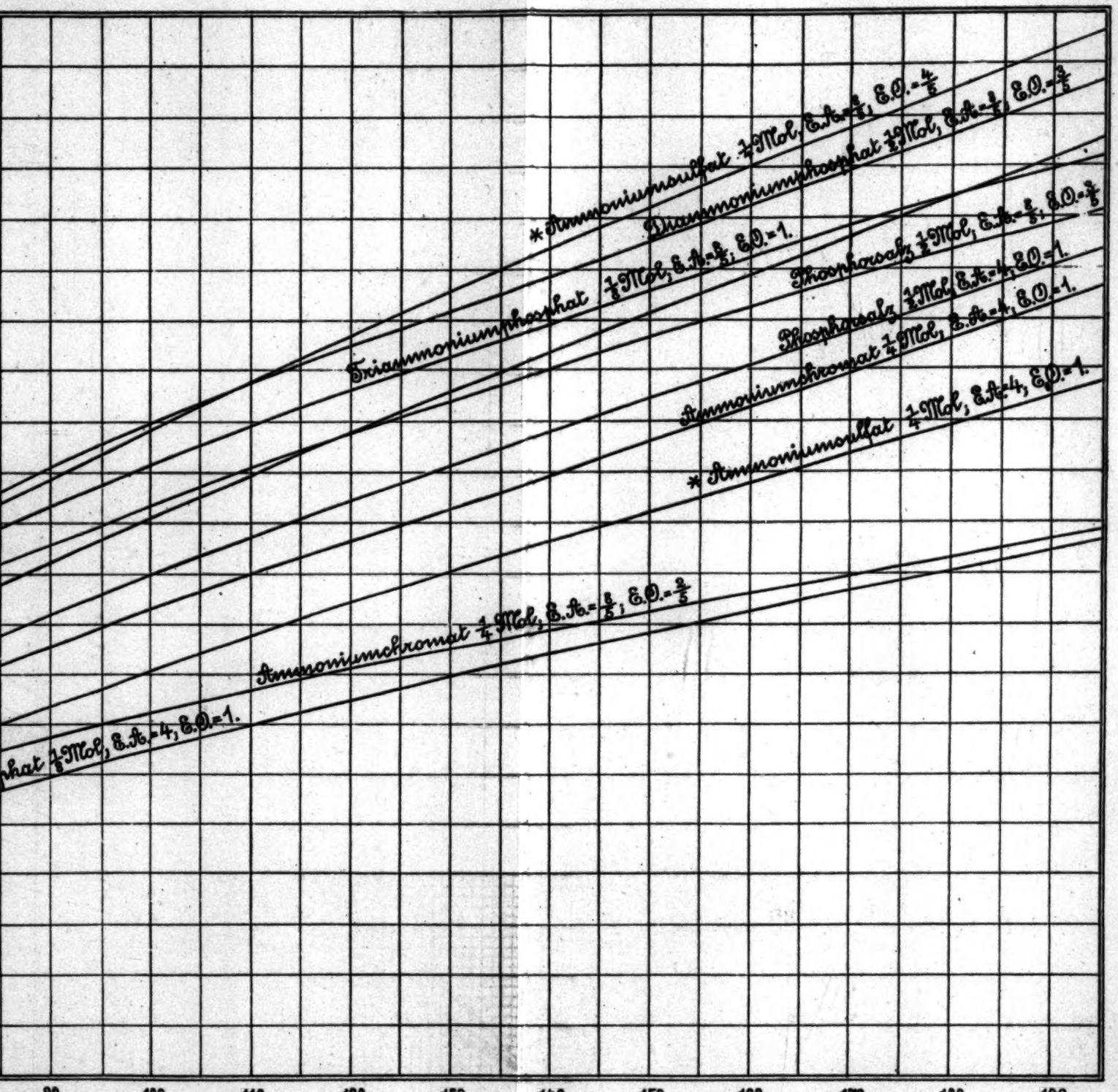
München, den 20. August 1906.



Alex. Naumann und Adolf Rücker.

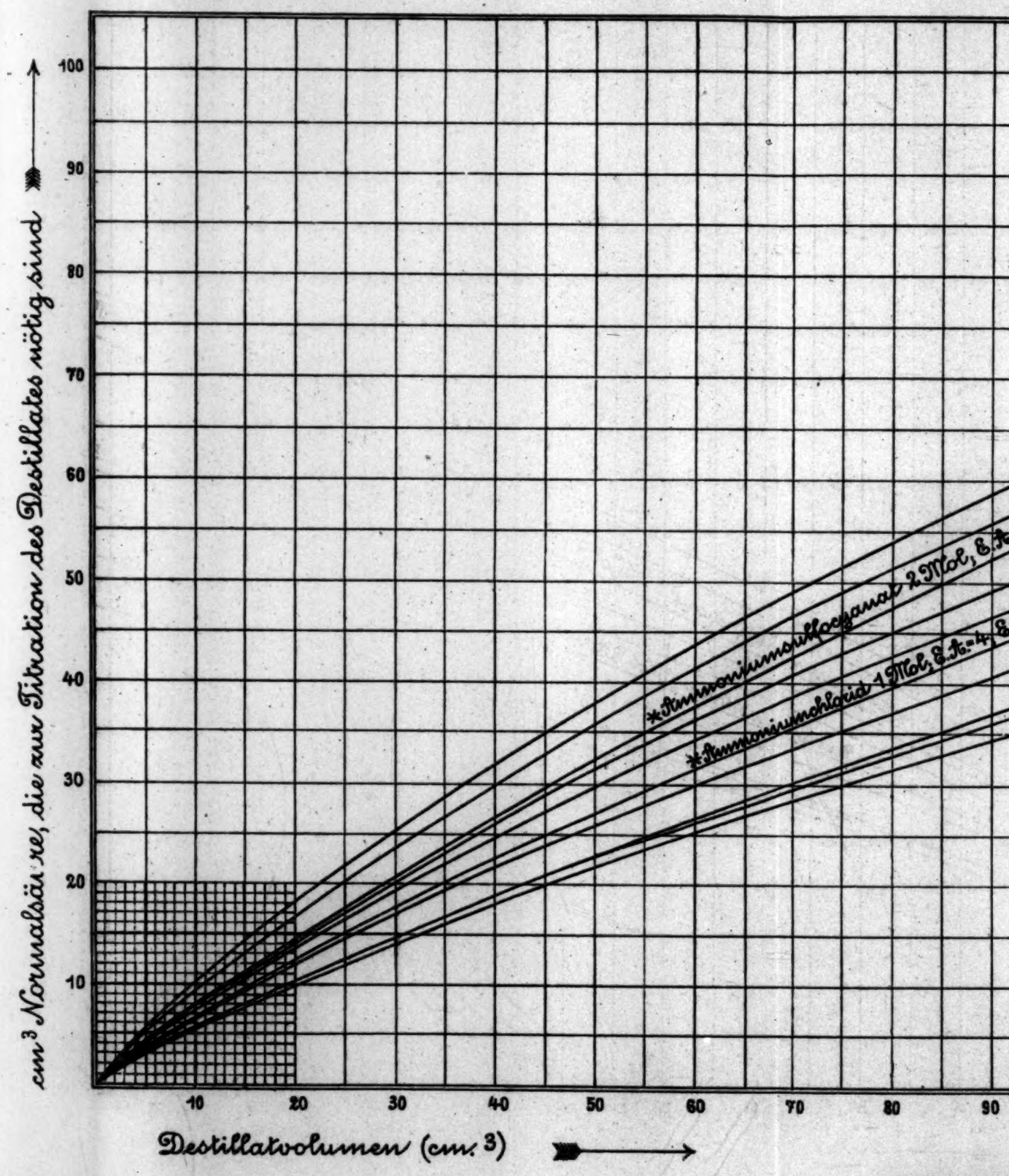

cm³ Normalsäure, die zur Titration des Destillates nötig sind.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Destillatvolumen (cm³)
Diammoniumphosphat ½ Mol, E.A.=4, E.O.=1.
Triammoniumphosphat ⅛

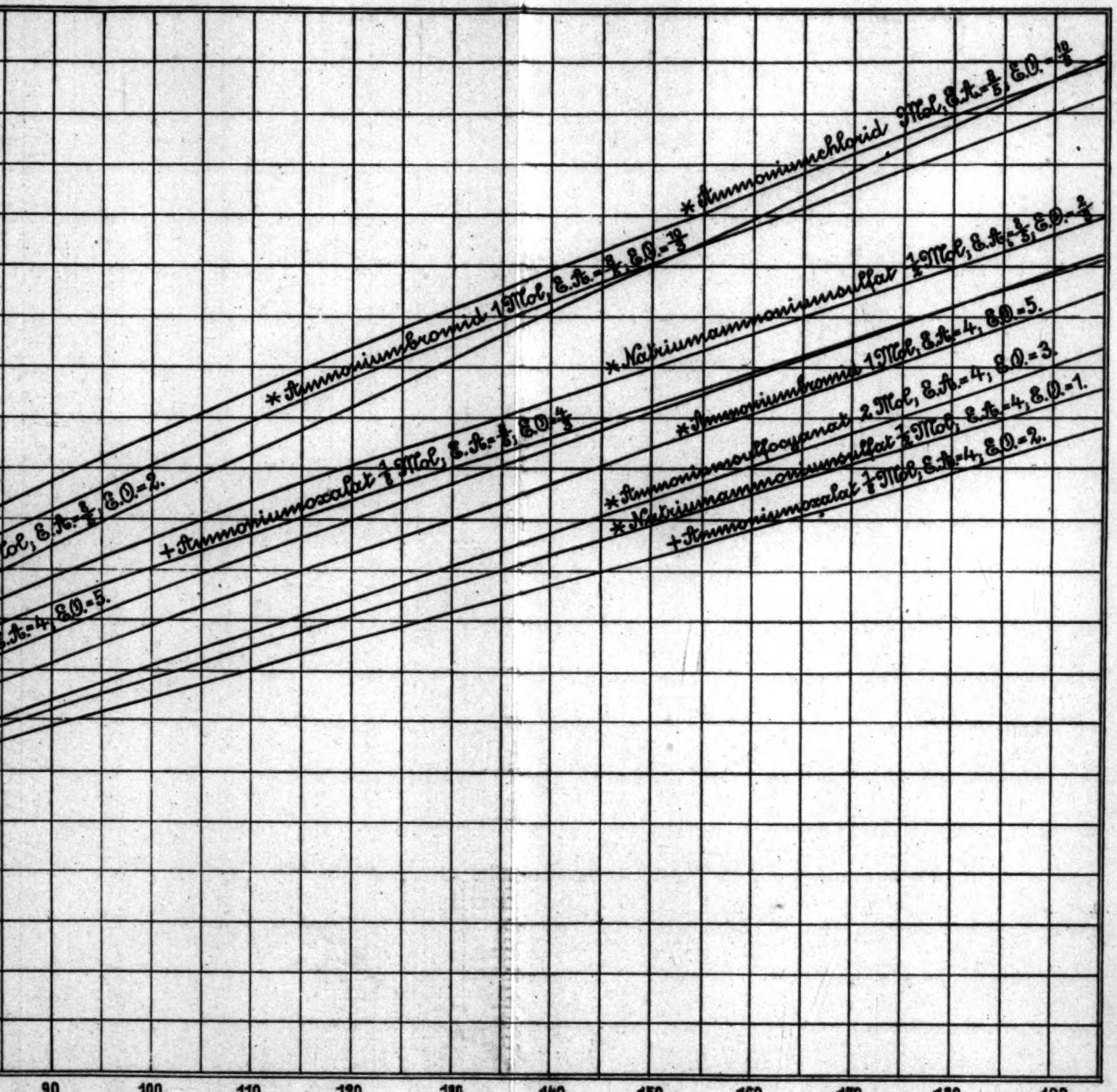
Alex. Nauman



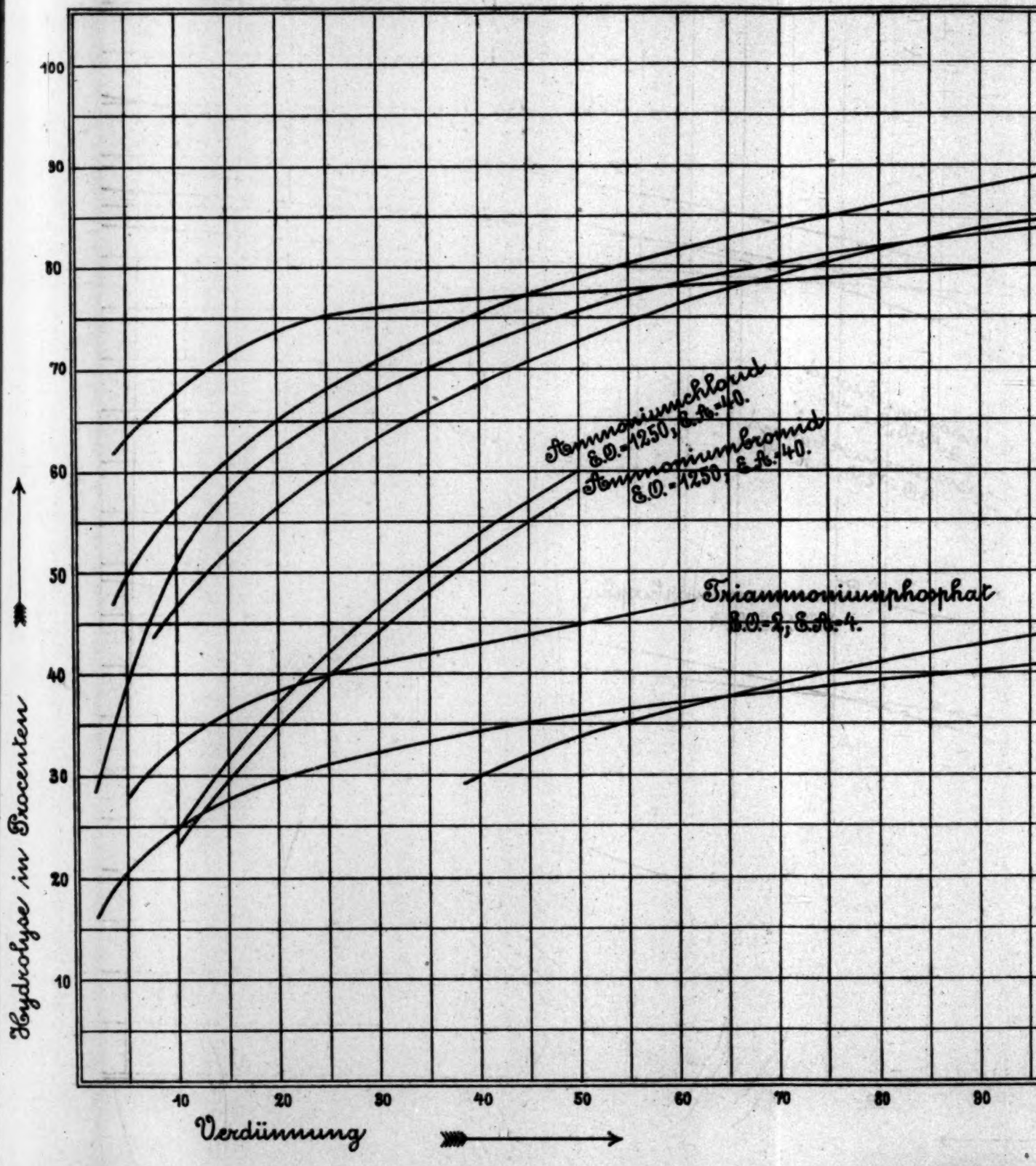
N.B. E.K. = Einheitsstrecke der Abscissen.
E.O. = „ „ „ Ordinaten.

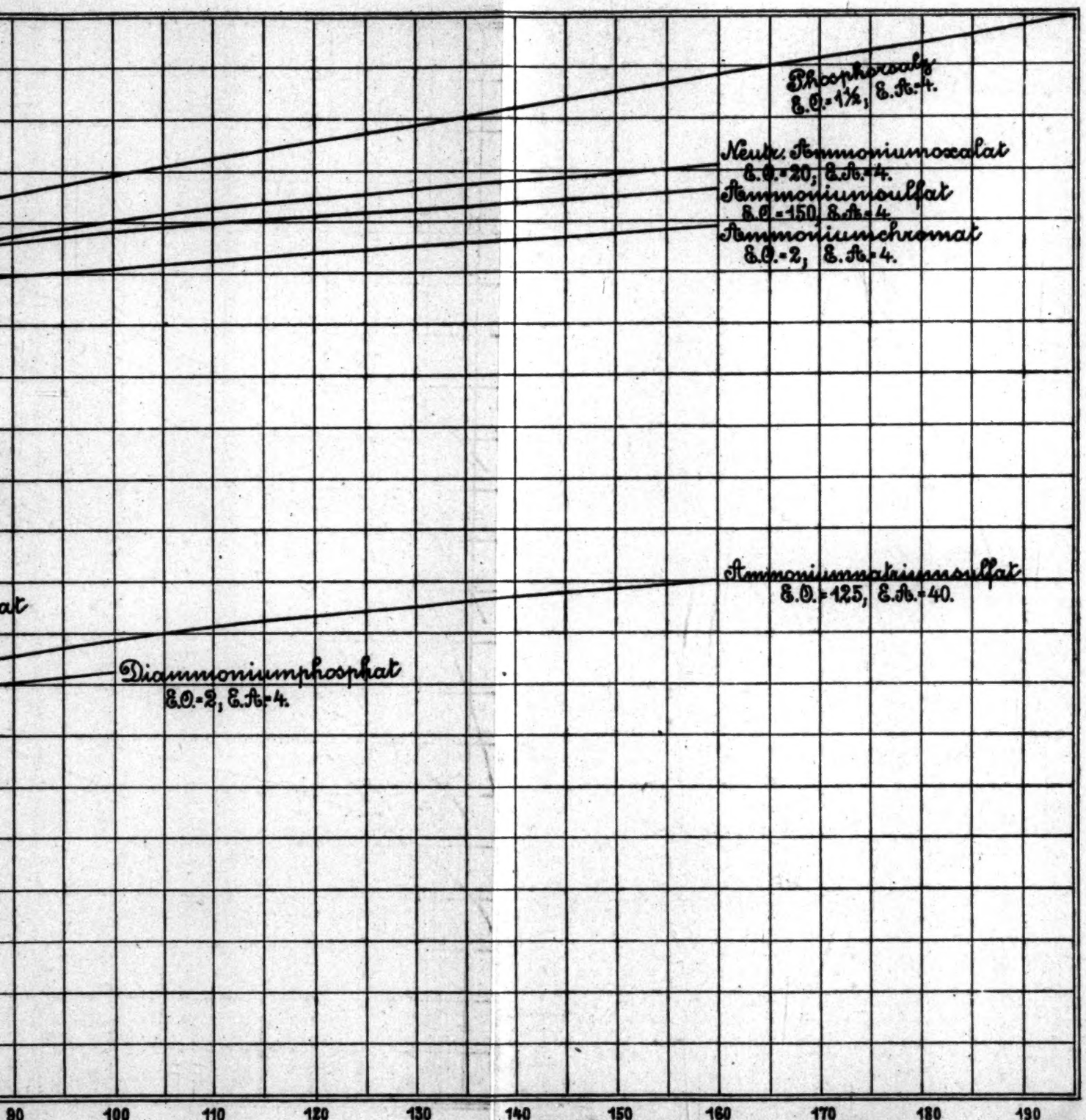
Naumann und **Adolf Rücker.**


cm³ Normalsäure, die zur Titration des Destillates nötig sind
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Destillatvolumen (cm³)
*Ammoniumsulfocyanat 2 Mol, E.T.
*Ammoniumchlorid 1 Mol, E.T.=4,

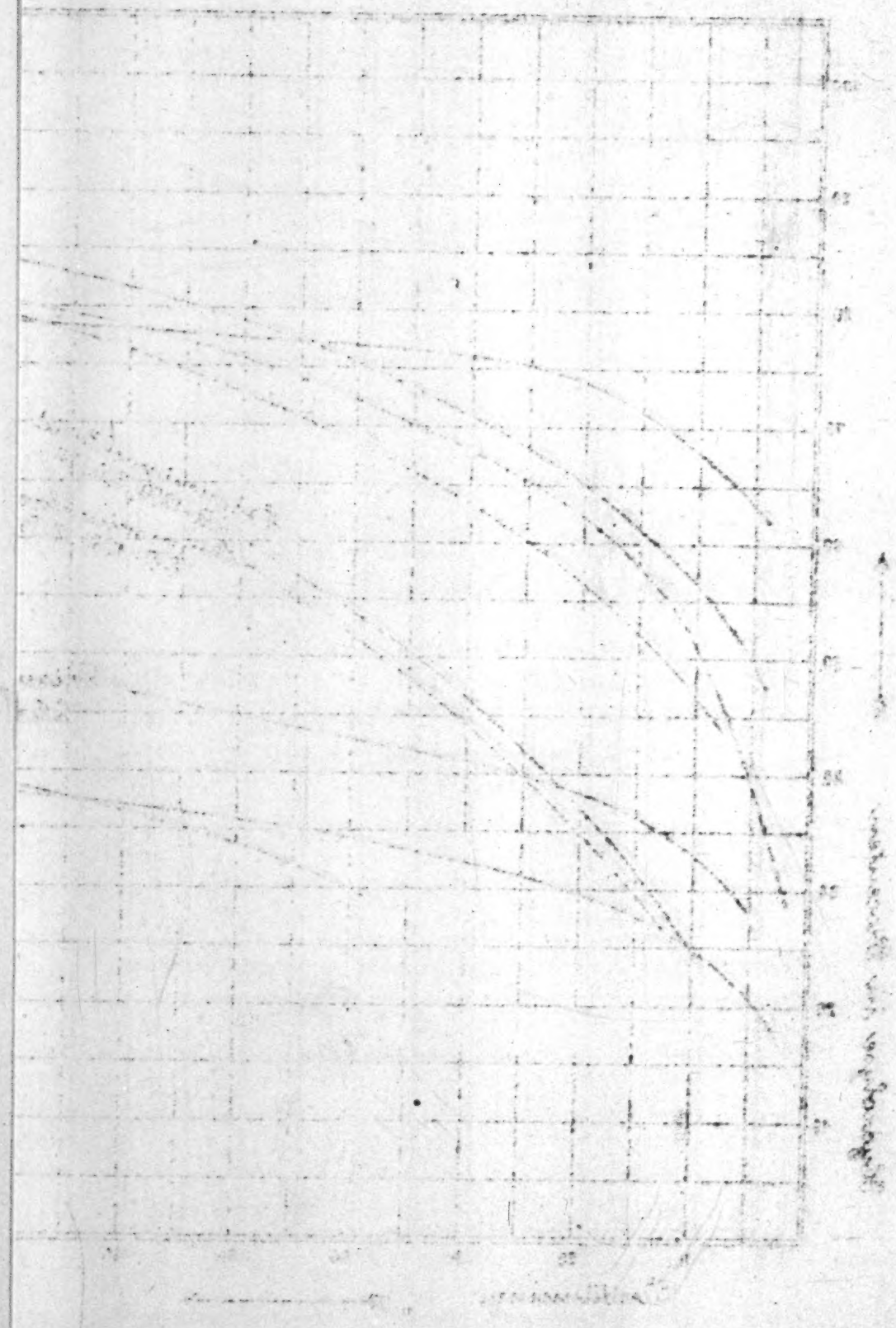


N.B. E.A. = Einheitsstrecke der Abscissen.
E.O. = „ „ „ Ordinaten.


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Hydrolyse in Procenten
Ammoniumchlorid
E.O.=1250, E.K.=40.
Ammoniumbromid
E.O.=1250, E.K.=40.
Triammoniumphosphat
E.O.=2, E.K.=4.
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Verdünnung



N.B. E.O. = Einheitsstrecke der Ordinaten.
E.Ab. = „ „ „ Abscissen.



Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Basel.

Studien an ungesättigten Säuren;

von

Fr. Fichter.

Das Studium der ungesättigten Säuren veranlaßte mich durch die große Reaktionsfähigkeit dieser Körperklasse zu Arbeiten in den verschiedensten Richtungen, die ich im Verein mit jüngeren Fachgenossen unternommen habe. Ein Teil der Ergebnisse ist in den folgenden Abhandlungen niedergelegt.

Die durch Addition leicht erhältlichen halogenierten Säuren wurden in ihrer Wechselwirkung mit Anilin und Phenylhydrazin untersucht, und zwar dienten zunächst die drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren aus Ita-, Citra- und Mesaconsäure zu den Versuchen, von denen ein Teil schon früher publiziert wurde[1]); die Untersuchung der Itadibrombrenzweinsäure in dieser Richtung ist noch nicht ganz abgeschlossen, während die Reaktionen mit Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure vollkommen aufgeklärt sind. An das eigentliche Hauptthema haben sich Arbeiten über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citraconsäure und über jodierte Phenylhydrazine angegliedert, und beim Versuch der Übertragung dieser Reaktionen in die Reihe der einbasischen ungesättigten Säuren veranlaßten unerwartete Beobachtungen das Studium der von ungesättigten Säuren sich ableitenden Imidazole.

Die beiden letzten Arbeiten der vorliegenden Serie beschäftigen sich mit der anziehenden Wirkung von Phenylgruppen und Carboxylgruppen auf die doppelte Bindung.

Bei allen diesen Arbeiten ließ sich die Darstellung einer

---

[1]) Fichter, Enzenauer u. Uellenberg, Ber. 33, 494; Fichter u. Preiwerk, Ber. 35, 1626.

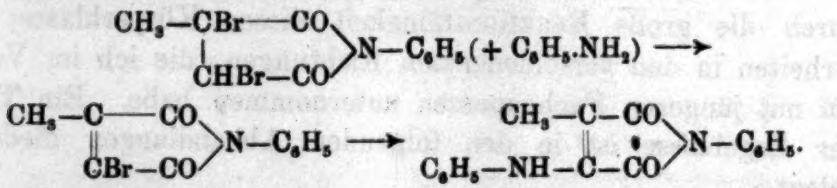
Anzahl neuer Substanzen nicht umgehen. Ihre Beschreibung ist in den experimentellen Abschnitten mit möglichster Kürze gegeben.

I. Citradibrombrenzweinsäure und aromatische Amine;

von

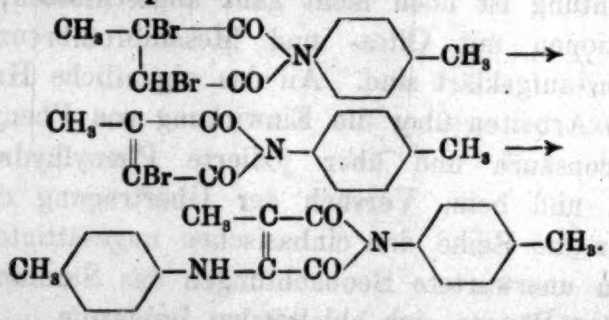
Ernst Tschudin.

E. Preiwerk[1]) hat gefunden, daß bei der Einwirkung von Anilin auf Citradibrombrenzweinsäureanil zunächst Bromcitraconanil und dann Anilidocitraconanil entsteht:



Diese Reaktion ist nun durch das Studium einer Reihe von Homologen noch genauer untersucht worden.

Das aus Citraconsäure-p-tolil mit Brom erhaltene Citradibrombrenzweinsäure-p-tolil wird in geschmolzenes p-Toluidin eingetragen und erzeugt damit in energischer Reaktion das gelbe p-Toluidocitraconsäure-p-tolil, wobei Bromcitraconsäure-p-tolil als Zwischenprodukt entsteht:



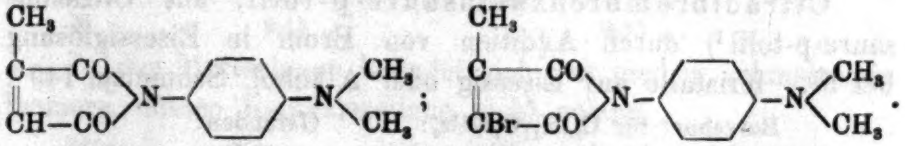
In ganz ähnlicher Weise sind die Abkömmlinge des o-Toluidins, sowie diejenigen des β-Naphtylamins zu gewinnen, während ich vom α-Naphtylderivat nur die beiden Zwischenstufen in reinem Zustand isolieren konnte.

Von Wichtigkeit sind die vom p-Aminodimethylanilin sich ableitenden Verbindungen. Auf dem üblichen Wege er-

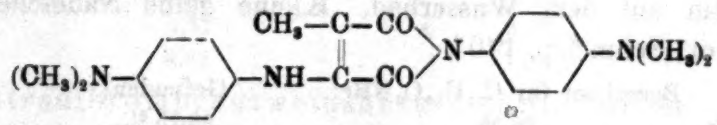
---

[1]) Ber. 35, 1626.

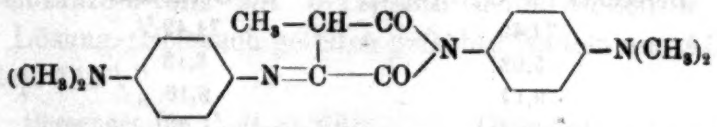
hielt ich das p-Dimethylamidoanil der Citraconsäure, aber nur schwer daraus das p-Dimethylamidoanil der Bromcitraconsäure:



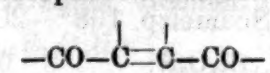
Indessen gelang es mir, direkt aus Bromcitraconsäure mit p-Aminodimethylanilin zum p-Dimethylamidoanilidocitraconsäure-p-dimethylamidoanil



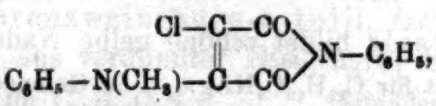
zu gelangen. Dasselbe ist braunrot und färbt Seide mit braungelber Nuance an. Von vornherein kommen für alle Anilidocitraconanile auch die tautomeren Formeln in Betracht: das vorliegende Anil wäre dann



als Azomethinfarbstoff aufzufassen. Allein es fehlt ihm die charakteristische Reaktion der Azomethine, mit Säuren rote, labile Salze zu bilden. Also ist die Färbung der Anilidocitraconanile der chromophoren Natur der Gruppe



zuzuschreiben. Damit stimmt auch die Angabe von Anschütz und Beavis[1]), daß das Methylanilidochlormaleïnanil



bei welchem eine Azomethinformel ausgeschlossen ist, gelbbraune Kristalle bildet. Es wird sich demgemäß empfehlen, für die Anilidocitraconanile allgemein die dem Namen entsprechende Formel zu schreiben.

[1]) Ann. Chem. 295, 37.

Experimentelles.

Citradibrombrenzweinsäure-p-tolil, aus Citraconsäure-p-tolil[1]) durch Addition von Brom in Eisessiglösung bei 5°. Kristalle aus Eisessig oder Alkohol, Schmelzp. 149°.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$:	Gefunden:
Br	44,29	44,77 %.

Bromcitraconsäure-p-tolil entsteht beim Erwärmen von Mesadibrombrenzweinsäure in wäßriger Lösung mit p-Toluidin auf dem Wasserbad. Kleine gelbe Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 140°.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
Br	28,55	28,75 %.

p-Toluidocitraconsäure-p-tolil, aus Citradibrombrenzweinsäure-p-tolil durch Eintragen in geschmolzenes p-Toluidin bei 200°. Schöne gelbe Nädelchen, Schmelzp. 177°.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
C	74,45	74,49 %
H	5,93	6,18 „
N	9,17	9,16 „.

Methyloxalessigsäure-p-tolil entsteht beim Erwärmen des p-Toluidocitraconsäure-p-tolils mit 60 prozent. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, bis zur Farblosigkeit des Niederschlags. Fast farblose mikroskopische Nädelchen aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmelzp. 198°—200°.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
C	66,32	66,56 %
H	5,11	5,28 „
N	6,47	6,69 „.

Das Silbersalz bildet schöne gelbe Nadeln.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3NAg$:	Gefunden:
C	44,44	44,31 %
H	3,11	3,29 „
Ag	33,31	33,38 „.

p-Toluidobrenzweinsäure-p-tolil entsteht aus dem p-Toluidocitraconsäure-p-tolil durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung. Farblose Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 200°.

---

[1]) Amer. Chem. J. 9, 200.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
C	73,97	73,80 %
H	6,54	6,69 „
N	9,11	9,25 „.

In der Mutterlauge befindet sich das niedrig schmelzende Isomere, dessen Reindarstellung nicht gelang.

Citraconsäure-o-tolil, schöne farblose Tafeln aus Methylalkohol, Schmelzp. 64°. Mit Wasserdampf flüchtig.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
C	71,60	71,58 %
H	5,51	5,67 „
N	6,98	7,02 „.

Citradibrombrenzweinsäure-o-tolil, farblose Tafeln aus Eisessig, Schmelzp. 84°.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$:	Gefunden:
Br	44,29	44,61 %.

Bromcitraconsäure-o-tolil, aus dem Citradibrombrenzweinsäure-o-tolil mit o-Toluidin beim Stehen in ätherischer Lösung. Schwach gelblich gefärbte Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 119°.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
Br	28,55	28,72 %.

o-Toluidocitraconsäure-o-tolil, aus dem Citradibrombrenzweinsäure-o-tolil mit o-Toluidin bei 200°. Feine gelbe körnige Kristalle aus Alkohol, Schmelzp. 138°.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
C	74,45	74,28 %
H	5,93	6,20 „
N	9,17	9,40 „.

o-Toluidobrenzweinsäure-o-tolil, farblose mikroskopische Nädelchen aus verdünnter Essigsäure, Schmelzp. 144°.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
C	73,97	73,85 %
H	6,54	6,84 „
N	9,11	9,20 „.

In der Mutterlauge findet sich das niedriger schmelzende Stereoisomere.

Citraconsäure-p-dimethylamidoanil, aus den Komponenten durch Kochen in verdünnter wäßriger Lösung. Rotgelbe glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 161,5°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	67,79	67,73 %
H	6,10	6,34 „
N	12,20	12,31 „.

Bromcitraconsäure-p-dimethylamidoanil entsteht aus dem Citraconsäure-p-dimethylamidoanil in schlechter Ausbeute beim Versuch der Darstellung des Additionsproduktes. Gelbrote feine Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 125°.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$:	Gefunden:
Br	25,86	25,91 %.

p-Dimethylamidoanilidocitraconsäure-p-dimethylamidoanil, durch Kochen von Bromcitraconsäure mit Amidodimethylanilin in wäßriger Lösung. Braunrote Prismen aus Benzol, Schmelzp. 263°—264°.

	Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2N_4$:	Gefunden:
C	69,16	69,10 %
H	6,64	6,73 „
N	15,41	15,55 „.

Das Anil ist in Säuren leicht löslich, ohne Farbenumschlag.

p-Dimethylamidoanilidocitraconsäureanil, aus Bromcitraconsäureanil mit Amidodimethylanilin. Schöne rote Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 163°.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N_3$:	Gefunden:
C	70,99	70,84 %
H	5,94	6,19 „
N	13,11	13,22 „.

Citradibrombrenzweinsäure-α-naphtil, farblose kristallinische Masse aus Eisessig, Schmelzp. 161,5°—162°.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2NBr_2$:	Gefunden:
Br	40,28	40,63 %.

Bromcitraconsäure-α-naphtil, aus Citradibrombrenzweinsäure-α-naphtil durch Kochen mit α-Naphtylamin in ätherischer Lösung. Goldgelbe glänzende Flitter aus Alkohol. Schmelzp. 169°.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
Br	25,29	25,62 %.

Citradibrombrenzweinsäure-β-naphtil, farblose Kristalle aus Essigäther, Schmelzp. 169,5°—170°.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2NBr_2$:	Gefunden:
Br	40,28	40,58 %.

Bromcitraconsäure-β-naphtil, hellgelbe Flitterchen aus Alkohol, Schmelzp. 185°.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
Br	25,29	25,49 %.

β-Naphtylaminocitraconsäure-β-naphtil, seidenartige gelbe Nädelchen aus Schwefelkohlenstoff, Schmelzp. 203°.

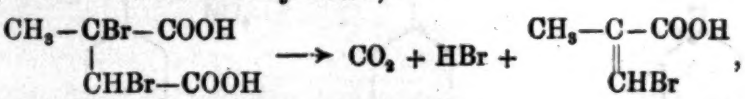
	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
C	79,32	79,44 %
H	4,79	4,94 „
N	7,42	7,46 „.

II. Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure und aromatische Hydrazine;

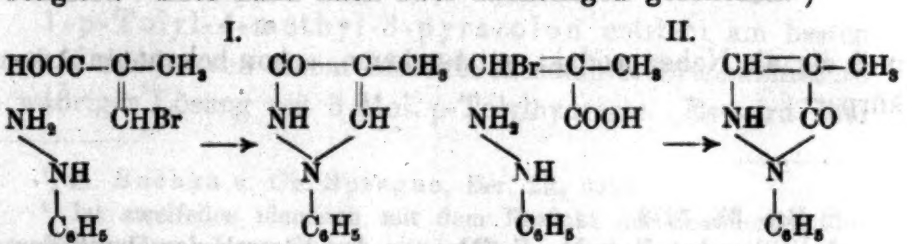
von

Reinhard Vortisch. †

Die von Enzenauer zuerst studierte Reaktion zwischen Citradibrombrenzweinsäure oder Mesadibrombrenzweinsäure und Phenylhydrazin ist später von Uellenberg untersucht und aufgeklärt worden.[1]) Das Phenylhydrazin wirkt zunächst wie eine beliebige Base unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff auf die Citradibrombrenzweinsäure, und es bildet sich Brommethacrylsäure,



die dann mit dem Phenylhydrazin unter Pyrazolonringschluß reagiert. Dies kann nach zwei Richtungen geschehen.[2])



[1]) Ber. **33**, 494.

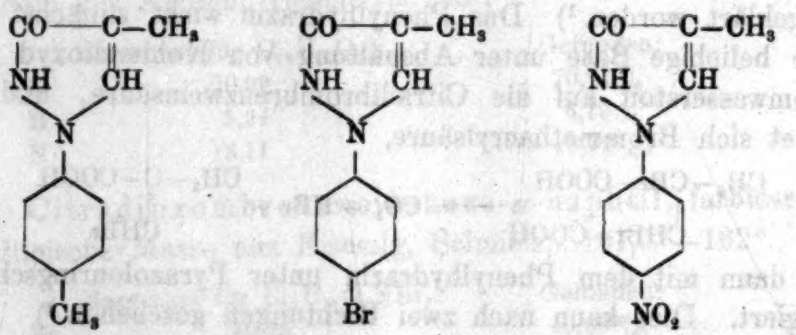
[2]) Bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit dem Ester der Brommethacrylsäure werden auch nebeneinander beide Pyrazolone erhalten.

Infolge einer Verwechslung bei der Bestimmung der Konstitution wurde angenommen, das bei 210° schmelzende Produkt besitze die Formel II eines 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons.

Man verdankt Herrn Fr. Stolz[1]) die Aufklärung des bedauerlichen Irrtums.[2]) Das Pyrazolon vom Schmelzp. 210° hat die Formel I eines 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons.

Ich habe die früheren Versuche erweitert durch die Anwendung von p-Tolylhydrazin, von p-Bromphenylhydrazin und von p-Nitrophenylhydrazin. In allen drei Fällen erhielt ich die besten Resultate beim Erwärmen von einem Molekül Mesa- oder Citradibrombrenzweinsäure in wäßriger Lösung mit drei Molekülen des betreffenden Hydrazins auf dem Wasserbade, und es bildeten sich nebeneinander die 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolone und die Azoderivate aus den 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen, die offenbar einer nebenher verlaufenden Spaltung der Dibrombrenzweinsäuren unter Bildung von β-Bromcrotonsäure ihren Ursprung verdanken.

Die neuen Pyrazolone sind folgendermaßen zu formulieren:

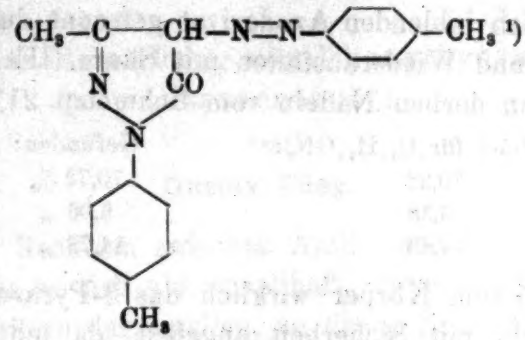


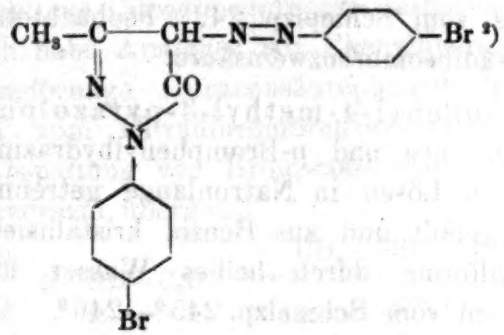
und die als Nebenprodukt entstandenen, schon bekannten Azokörper:

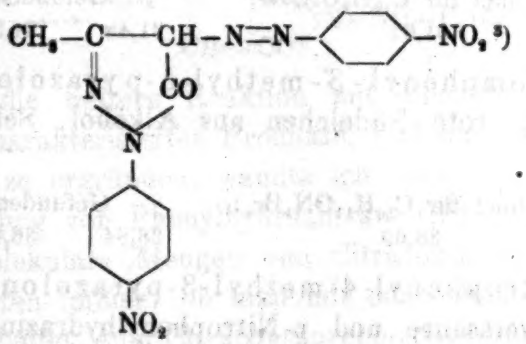
---

[1]) Ber. 38, 3273.

[2]) Seither hat Herr Dr. E. Gisiger den Versuch der Destillation der 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure wiederholt und in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Fr. Stolz das niedriger schmelzende 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon erhalten.







Experimentelles.

1-p-Tolyl-4-methyl-3-pyrazolon entsteht am besten durch Erhitzen von einem Molekül Mesadibrombrenzweinsäure in wäßriger Lösung mit 3 Mol. p-Tolylhydrazin. Es wird vom

[1]) K. Buchka u. Ch. Sprague, Ber. 22, 2555.

[2]) Ist zweifellos identisch mit dem Produkt der Bromierung des Phenylmethylpyrazolonazobenzols, das Eibner (Ber. 36, 2691, und 39, 2022) beschreibt, als feine orangerote verfilzte Nadeln aus Äther-Chloroform, Schmelzp. 227°.

[3]) Autenrieth, Ber. 29, 1663.

gleichzeitig sich bildenden Azoderivat getrennt durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure. Es kristallisiert aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 217°.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
C	70,22	70,72 %
H	6,38	6,06 „
N	14,89	14,78 „.

Ob in diesem Körper wirklich das 3-Pyrazolon vorliegt, kann ich nicht mit Sicherheit angeben, da ich gelegentlich auch Präparate vom Schmelzp. 242° beobachtete, beim Arbeiten mit Citradibrombrenzweinsäure.

1-p-Bromphenyl-4-methyl-3-pyrazolon, aus Citradibrombrenzweinsäure und p-Bromphenylhydrazin, wird vom Azokörper durch Lösen in Natronlauge getrennt, dann mit Säure wieder gefällt und aus Benzol kristallisiert, oder aus heißer Eisessiglösung durch heißes Wasser ausgeschieden. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 245°—246°.

	Berechnet für $C_{10}H_9ON_2Br$:	Gefunden:	
Br	31,62	31,49	31,34 %.

1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azo-p-brombenzol, rote Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 229° bis 230°.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_4Br_2$:	Gefunden:	
Br	36,69	36,84	36,41 %.

1-p-Nitrophenyl-4-methyl-3-pyrazolon aus Mesadibrombrenzweinsäure und p-Nitrophenylhydrazin, wird vom daneben entstehenden Dinitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols durch verdünnte Natronlauge getrennt, und zuerst aus Nitrobenzol, dann aus Eisessig kristallisiert. Glänzende Blättchen von bräunlicher Farbe, leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit intensiver Rotfärbung. Schmelzpunkt 266°.

	Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	54,79	54,96 %
H	4,11	4,49 „
N	19,18	19,15 „.

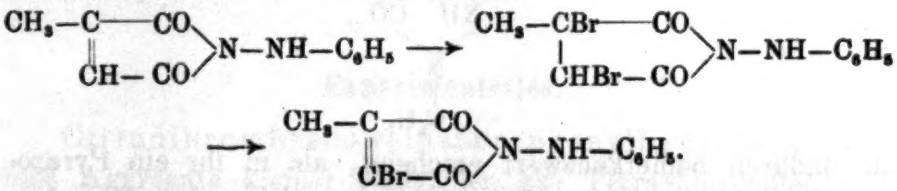
III. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citraconsäure;

von

Gustav Füeg. †

Bei der Reaktion zwischen Anilin und Citradibrombrenzweinsäure hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zuerst das Anil der Citraconsäure darzustellen, an dieses Brom anzulagern und dann das erhaltene Citradibrombrenzweinsäureanil mit Anil zu erhitzen. Ich habe Analoges mit Phenylhydrazin versucht.

Das ringförmige Citraconsäurephenylhydrazid [1]) addiert leicht Brom zum Citradibrombrenzweinsäurephenylhydrazid, das unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Bromcitraconsäurephenylhydrazid übergeht:



Allein die weitere Reaktion mit Phenylhydrazin liefert keine gut charakterisierten Produkte, und um die Ursache des Mißerfolges zu ergründen, wandte ich mich zur Untersuchung der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citraconsäure.

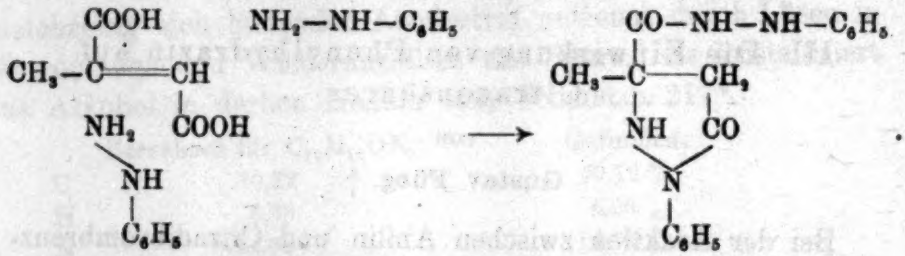
Äquimolekulare Mengen von Citraconsäure und Phenylhydrazin treten immer, ob man mit oder ohne Lösungsmittel (Wasser) arbeitet, zum Citraconsäurephenylhydrazid zusammen. Erhitzt man aber Citraconsäure mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge von Phenylhydrazin in wäßriger Lösung, so erhält man ein durchaus anderes Produkt. Wie bei der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Crotonsäure [2]) oder Maleïnsäure [3]) tritt zunächst eine Addition von Phenylhydrazin an die doppelte Bindung ein, und durch Beteiligung der einen Carboxylgruppe findet dann Ringschluß statt. Die andere Carboxylgruppe aber reagiert mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazids:

---

[1]) Michael u. Palmer, Amer. Chem. J. 9, 201.

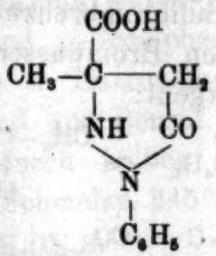
[2]) L. Knorr u. P. Duden, Ber. 25, 759.

[3]) P. Duden, Ber. 26, 117.

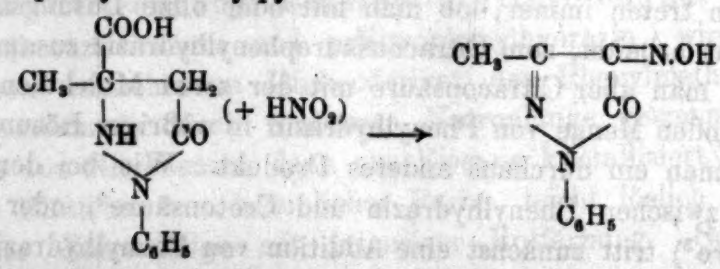


Der entstandene Körper muß als das Phenylhydrazid der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure aufgefaßt werden.

Beim Kochen mit Salzsäure wird er verseift, und es entsteht die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure:



die dadurch bemerkenswert erscheint, als in ihr ein Pyrazolidonderivat von relativer Beständigkeit vorliegt, das nicht ohne weiteres zum entsprechenden Pyrazolon oxydiert werden kann. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure aber tritt gleichzeitig Abspaltung von Kohlendioxyd und Oxydation ein, und das Produkt ist identisch mit dem lange bekannten 4-Isonitroso-1-phenyl-3-methylpyrazolon:



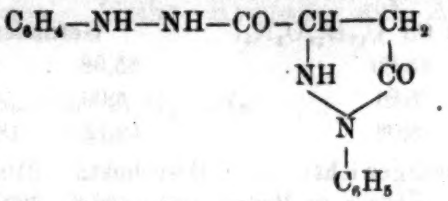
In derselben Art reagiert auch Diazobenzol, unter Bildung des Phenylmethylpyrazolonazobenzols.

Man wird wohl nicht fehlgehen in der Annahme, daß das von Duden aus Maleïnsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin erhaltene sogenannte Phenylhydrazinbernsteinsäurediphenylhydrazid[1]):

[1]) Ber. 26, 121.

$$C_6H_5-NH-NH-CH-CO-NH-NH-C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2-CO-NH-NH-C_6H_5$$

im Sinne meiner Darlegungen richtiger aufzufassen ist, als das Phenylhydrazid der 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure[1]):



Meine Versuche habe ich noch erweitert durch Anwendung von p-Tolylhydrazin, während mit Xylylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin die Reaktion nicht gelang.

Experimentelles.

Citradibrombrenzweinsäurephenylhydrazid, gelbliche Aggregate kleiner Nädelchen aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmelzp. 144°.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2$:	Gefunden:
Br	44,19	44,12 %.

Bromcitraconsäurephenylhydrazid ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Brom auf Citraconsäurephenylhydrazid. Gelbe Kristalle aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmelzpunkt 136°.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_2N_2Br$:	Gefunden:
Br	28,51	28,70 %.

---

[1]) Mit den dort angegebenen Analysenzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff läßt sich diese Deutung wohl vereinigen:

Phenylhydrazinbernsteinsäurediphenylhydrazid.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2N_6$:	Gefunden:		
C	65,35	64,97	65,21	— %
H	5,97	5,92	6,22	— „
N	20,79	20,6	20,73	20,87 „.

1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäurephenylhydrazid.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_4$:

C 64,80 H 5,44 N 18,96 %.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-phenylhydrazid, durch dreistündiges Kochen von 13 g Citraconsäureanhydrid mit 25 g Phenylhydrazin in $1^1/_2$ Liter Wasser. Glänzende weiße Blättchen aus Alkohol, unlöslich in Wasser, Schmelzp. 144°.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_4$:	Gefunden:	
C	35,80	65,98	— %
H	5,81	6,00	— „
N	18,06	18,14	18,38 „.[1])

Molekulargewicht: Berechnet: 310,3.
Ebullioskopisch in Benzol gefunden: 290,5.[2])

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure entsteht aus dem Phenylhydrazid durch Kochen mit viel Salzsäure (1:2) am Rückflußkühler; man unterbricht, wenn die erhaltene klare Lösung anfängt sich zu färben, und extrahiert mit Äther. Breite farblose Nädelchen aus Benzol, Schmelzpunkt 139°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; wird durch Eisenchlorid zu Pyrazolblau oxydiert.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:	
C	60,00	60,20	— %
H	5,45	5,29	— „
N	12,72	12,75	12,46 „.

Äquivalentgewicht: Berechnet: 220.
Gefunden durch Titration: 220,5.

Das Silbersalz ist kristallinisch, es gibt beim Erwärmen der Lösung Silberspiegel.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_2Ag$:	Gefunden:
C	40,36	40,64 %
H	3,36	3,65 „
N	8,56	8,38 „
Ag	33,02	33,06 „.

1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon entsteht aus der Säure bei der Einwirkung eines Überschusses

---

[1]) Eine Zusammensetzung analog dem Dudenschen Phenylhydrazinbernsteinsäurediphenylhydrazid würde in meinem Fall verlangen:

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_2N_8$:
C 65,96 H 6,26 N 20,13 %.
Mol.-Gew. 418,4.

[2]) Bestimmt im Apparat von G. Walther, Ber. 37, 78.

von salpetriger Säure unter Entwicklung von Kohlendioxyd: es besitzt alle Eigenschaften des bekannten Präparates.[1])

Citraconsäure-p-tolylhydrazid, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäure und p-Tolylhydrazin in wäßriger Lösung. Gelbe Kristalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 169°.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
C	66,66	66,53 %
H	5,55	5,68 „
N	12,96	13,13 „.

1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-p-tolylhydrazid, durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Citraconsäure mit 2 Mol. p-Tolylhydrazin, glänzende weiße Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 204°—206° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2N_4$:	Gefunden:
C	67,45	67,53 %
H	6,50	6,68 „
N	16,56	16,45 „.

1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure wird durch Kochen mit Salzsäure aus ihrem Hydrazid erhalten; man unterbricht, sobald die Lösung anfängt dunkel zu werden. Farblose Nädelchen aus Toluol, Schmelzp. 148°, schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in heißem Wasser, in Benzol und Alkohol.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
N	11,99	12,65 %.

Mit salpetriger Säure entsteht das 1-p-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon von Hippmeyer.[2])

Citraconsäure-2,4-xylylhydrazid, orangerote Kristalle aus Alkohol, Schmelzp. 129°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	67,82	68,00 %
H	6,08	5,92 „
N	12,17	12,28 „.

---

[1]) Knorr, Ber. 17, 2041

[2]) Dissert., Jena 1894.

Citraconsäure-p-nitrophenylhydrazid, bräunlichrote Nadeln aus Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, Schmelzp. 205°.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_4N_3$:	Gefunden:
C	53,44	53,30 %
H	3,64	3,44 „
N	17,00	16,96 „.

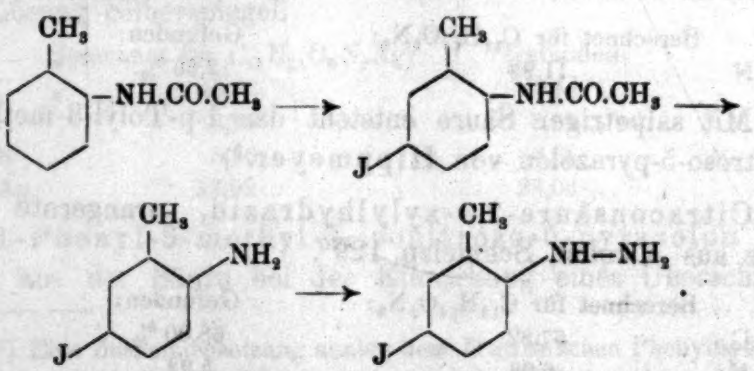
IV. Über jodierte Phenylhydrazine;

von

Karl Philipp.

Die in den beiden vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Reaktionen sollten auch mit jodierten Phenylhydrazinen durchgeführt werden. Der Versuch der Lösung dieser Aufgabe veranlaßte mich zur Darstellung einer Anzahl von Abkömmlingen der jodierten Phenylhydrazine.

4-Jodphenylhydrazin und 2,4-Dijodphenylhydrazin sind durch Neufeld[1]) bekannt geworden: ich habe auch ein Jod-o-tolylhydrazin gewonnen. Durch die Einwirkung von Chlorjod auf o-Acettoluid entstand das Jodacettoluid ($CH_3 : NH_2 : J = 1:2:5$), dessen Verseifung das Jodtoluidin ergab, das auf dem üblichen Wege ins Jodtolylhydrazin ($CH_3 : N_2H_3 : J = 1:2:5$) übergeführt wurde:



Aus den drei Hydrazinen erhielt ich die entsprechenden Hydrazone mit Benzaldehyd, die durch geeignete Kombination

---

[1]) Ann. Chem. 248, 98.

mit Diazokörpern in verschiedenartige Formazylderivate umgewandelt wurden. Ferner erzielte ich durch Reaktion mit Acetessigester die Bildung von jodierten Pyrazolonen und eines p-Jodantipyrins.

Die Reaktion mit Mesadibrombrenzweinsäure verlief nicht sehr glatt. Das hauptsächlich untersuchte p-Jodphenylhydrazinderivat habe ich nicht genügend charakterisieren können, um über seine Konstitution abschließend zu urteilen.

Experimentelles.

5-Jod-2-acetaminotoluol aus o-Acettoluid durch Chlorjod. Lange seidenglänzende Nadeln aus Toluol, Schmelzpunkt 168°.

	Berechnet für $C_9H_{10}ONJ$:	Gefunden:
N	5,09	5,16 %
J	46,18	46,06 „.

5-Jod-2-aminotoluol, derbe farblose Kristalle aus Petroläther, Schmelzp. 88°.[1])

	Berechnet für C_7H_8NJ:	Gefunden:
N	6,01	5,83 %
J	50,21	50,41 „.

5-Jod-o-tolylhydrazin ($CH_3 : N_2H_3 : J = 1:2:5$). Aus dem diazotierten 5-Jod-2-aminotoluol entsteht mit Hilfe von Kaliumsulfit das goldgelbe Kaliumsalz der Diazojodtoluolsulfosäure, das mit Stannochlorid und Salzsäure reduziert wird. Das Hydrazin bildet farblose tafelförmige Kristalle aus Petroläther und schmilzt bei 98°.

	Berechnet für $C_7H_9N_2J$:	Gefunden:	
N	11,29	11,12	— %
J	51,21	50,82	51,19 „.

Benzyliden-4-jodphenylhydrazon, aus Benzaldehyd und 4-Jodphenylhydrazin, fast farblose Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 121°.

---

[1]) Isomer mit dem 4-Jod-2-aminotoluol von Heynemann, Ann. Ch. 158, 358, und dem 6-Jod-2-aminotoluol von Noelting, Ber. 37, 1024; endlich mit dem 4-Jod-3-aminotoluol von Glassner, Ber. 8, 562.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2J$:	Gefunden:
N	8,69	8,72 %
J	39,44	39,61 „.

4-Jodbenzylidenphenylhydrazon, isomer dem vorigen, aus p-Jodbenzaldehyd und Phenylhydrazin, silberglänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 90°.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2J$:	Gefunden:
J	39,44	39,56 %.

Benzyliden-2,4-dijodphenylhydrazon, aus 2,4-Dijodphenylhydrazin, farblose Täfelchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 104°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2J_2$:	Gefunden:
N	6,25	6,19 %
J	56,70	56,98 „

Benzyliden-5-jod-o-tolylhydrazon, aus dem oben beschriebenen 5-Jod-o-tolylhydrazin, silberglänzende Täfelchen aus Alkohol, Schmelzp. 102°—103°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2J$:	Gefunden:
N	8,33	8,63 %
J	37,80	37,71 „.

II-p-Jodformazylbenzol, durch Kombination von Benzyliden-4-Jodphenylhydrazon mit Diazobenzol, dunkelrote, grünlich schillernde Nadeln aus Alkohol oder Petroläther, Schmelzpunkt 185°—186°.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_4J$:	Gefunden:
N	13,15	13,68 %
J	29,81	30,03 „.

II-p-Jodformazylbenzol-I-m-sulfosaures Natrium, durch Kombination von Diazobenzol mit dem 4-Jodphenylhydrazon der Benzaldehyd-m-sulfonsäure. Rotes Kristallpulver aus Wasser, färbt Seide blaustichig rot.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_4J.SO_3Na$:	Gefunden:	
N	10,61	10,70	— %
J	24,05	23,93	23,85 „.

II-2,4-Dijodformazylbenzol, dunkelrote Nadeln aus Petroläther oder Toluol, Schmelzp. 186°.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_4J_2$:	Gefunden:	
N	10,14	10,22	— %
J	46,01	46,06	46,37 „.

II-5-Jod-o-tolylformazylbenzol, durch Kombination von Benzyliden-5-jod-o-tolylhydrazon mit Diazobenzol, schwarz glänzende Nadeln aus Petroläther, Schmelzp. 167°.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_4J$:	Gefunden:
J	28,86	28,73 %

1-p-Jodphenyl-3-methyl-5-pyrazolon, aus 4-Jodphenylhydrazin und Acetessigester, farblose Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 196°.

	Berechnet für $C_{10}H_9ON_2J$:	Gefunden:
N	9,33	9,25 %
J	42,33	41,92 „

1-p-Jodphenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon, gelbe Nadeln aus Eisessig oder Toluol, Schmelzp. 189°.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_3J$:	Gefunden:
N	12,76	12,72 %
J	35,59	35,52 „

1-p-Jodphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, p-Jodantipyrin, aus dem p-Jodphenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Methylieren. Farblose Kristallnadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 126°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2J$:	Gefunden:
N	8,92	9,27 %
J	40,44	40,29 „

Nach Versuchen, die Herr Prof. Dr. A. Jaquet liebenswürdiger Weise durchführte, ist Jodantipyrin giftiger als Antipyrin.

1-o,p-Dijod-3-methyl-5-pyrazolon, schwach gelblich gefärbte Kristallkrusten aus Toluol, Schmelzp. 153°.

	Berechnet für $C_{10}H_8ON_2J_2$:	Gefunden:	
N	6,57	6,66	— %
J	59,62	58,52	59,54 „

1-Jod-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon, aus 50prozent. Alkohol, Schmelzp. 194°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2J$:	Gefunden:
N	8,92	9,08 %
J	40,41	40,23 „

Gibt ein goldgelbes Isonitrosoderivat, Blätter aus Alkohol, Schmelzp. 181°.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2J$:	Gefunden:
J	36,6	36,52 %.

Das Produkt der Einwirkung von 4-Jodphenylhydrazin auf Mesadibrombrenzweinsäure bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 126° bis 127°, und von der Zusammensetzung eines p-Jodphenylmethylpyrazolons.

	Berechnet für $C_{10}H_9ON_2J$:	Gefunden:	
N	9,38	9,38	— %
J	42,33	41,92	42,23 „.

Ob das 1-p-Jodphenyl-4-methyl-3-pyrazolon oder das isomere 5-Pyrazolon vorliegt (was wegen des niedrigen Schmelzpunktes wahrscheinlicher ist), habe ich nicht entscheiden können.

V. Über Crotonyltoluylendiamin;

von

Ernst Preiswerk.

Um die Einwirkung von aromatischen Basen auf die Bromadditionsprodukte von einbasischen ungesättigten Säuren zu untersuchen, stellte ich das p-Toluid der Crotonsäure her und addierte an dasselbe Brom, zum Dibrombuttersäuretoluid

$$CH_3—CH=CH—CO—NH—C_6H_4—CH_3 + Br =$$
$$CH_3—CHBr—CHBr—CO—NH—C_6H_4—CH_3.$$

Bei der Darstellung von Crotonsäuretoluid beobachtete ich als Nebenprodukt das β-Toluidobuttersäuretoluid. Dergleichen Additionen sind seither eingehend studiert worden von Autenrieth und Pretzell.[1])

Die Einwirkung von p-Toluidin auf das Dibrombuttersäuretoluid gab nur in verschwindend kleiner Ausbeute ein kristallisiertes Produkt von der Formel $C_{18}H_{15}N$, eine Base, die nicht näher untersucht wurde.

Ich wandte mich nun zur Aufgabe, die Carboxylgruppe der Crotonsäure als Amidin in einem Imidazolring festzulegen,

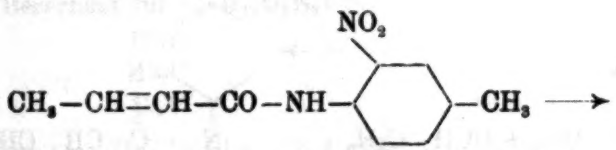
---

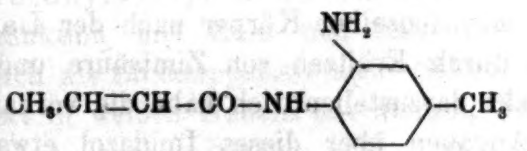
[1]) Ber. 36, 1262.

um dann durch Addition von Brom und durch Reaktion mit geeigneten Basen Abkömmlinge neuer Art zu erhalten.

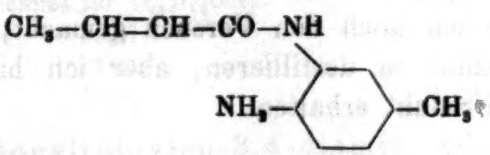
Allein es ist mir nicht gelungen, eine Anhydrobase mit dem Rest der Crotonsäure darzustellen.

Wird Crotonyl-p-toluid nitriert, und dann in der üblichen Weise der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen, so entsteht lediglich das 4-Crotonyltoluylen-3,4-diamin. Wird bei der Reduktion die Temperatur gesteigert, um die Schließung des Ringes herbeizuführen, so wird ein Teil des Crotonyltoluylendiamins gespalten, und man findet in der Lösung neben dem 4-Crotonyltoluylendiamin das isomere 3-Crotonyltoluylen-3,4-diamin:

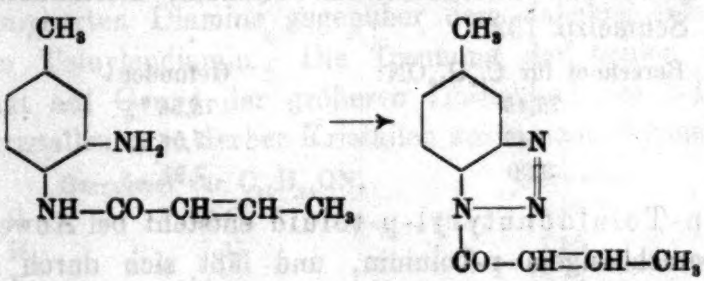




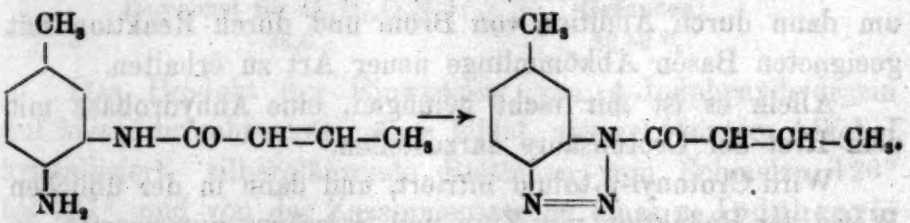
und



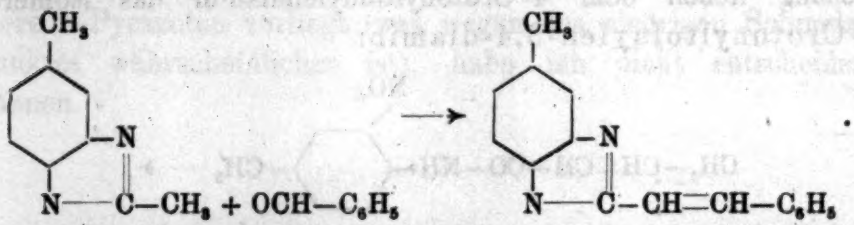
indem der Crotonsäurerest sich zum Teil an die andere Aminogruppe wieder anlagert.[1]) Die beiden isomeren Crotonyltoluylendiamine geben mit salpetriger Säure wieder zwei Isomere, die als Crotonylazimidotoluole aufzufassen sind.



[1]) Nach Bülow, Ber. 35, 185, ist die p-ständige Aminogruppe stärker basisch als die m-ständige, und man sollte darum gerade das Gegenteil des oben geschilderten Verhaltens erwarten.



Das auffallende Verhalten der Crotonsäure, keine Anhydrobase zu geben, veranlaßte mich zur Untersuchung der Anhydrobase aus der Zimtsäure, die Bamberger und Berlé[1]) durch Kondensation von Benzaldehyd mit Methyltolimidazol dargestellt haben:



Es gelang mir, denselben Körper nach der Ladenburgschen Methode durch Erhitzen von Zimtsäure und Toluylen-3,4-diamin direkt darzustellen; ich habe die vorhandenen experimentellen Angaben über dieses Imidazol etwas ergänzt. Natürlich habe ich auch den Versuch gemacht, Crotonsäure mit Toluylendiamin zu destillieren, aber ich habe kein kristallisierbares Produkt erhalten.

Experimentelles.

Crotonyl-p-toluid, durch Erhitzen der Komponenten am Steigrohr und Destillieren im Vakuum, kristallisiert aus Benzol, Schmelzp. 132°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$:	Gefunden:
C	75,43	75,56 %
H	7,43	7,56 „
N	8,00	7,91 „.

β-p-Toluidobutyryl-p-toluid entsteht bei Anwendung von überschüssigem p-Toluidin, und läßt sich durch seinen bedeutend höheren Siedepunkt leicht vom Crotonyl-p-toluid trennen. Kristalle aus Benzol-Petroläther, Schmelzp. 101°.

---

[1]) Ann. Chem. 273, 303.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}ON_2$:	Gefunden:
C	76,60	76,97 %
H	7,79	7,89 „
N	9,93	9,99 „.

Dibrombutyryl-p-toluid entsteht glatt durch Addition von Brom in Chloroformlösung aus Crotonyl-p-toluid. Feine weiße Nädelchen aus Benzol oder aus Eisessig, Schmelzp. 171°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}ONBr_2$:	Gefunden:
Br	47,76	47,44 %.

3-Nitro-4-crotonyltoluid, durch Eintragen von Crotonyl-p-toluid in kalte Salpetersäure ($d = 1{,}45$). Gelbrote Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 111°.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C	60,00	59,87 %
H	5,45	5,66 „
N	12,73	12,78 „.

4-Crotonyltoluylen-3,4-diamin, aus dem Nitrotoluid durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Kühlung, scheidet sich als Zinndoppelsalz aus. Schwer löslich in Äther, kristallisiert in weißen Nadeln aus Benzol, Schmelzp. 148°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
C	69,47	69,67 %
H	7,37	7,56 „
N	14,74	15,02 „.

3-Crotonyltoluylen-3,4-diamin bildet sich neben dem vorigen bei energischer Reaktion, oder direkt aus dem vorigen durch Kochen mit Salzsäure. Je energischer die Reaktion verläuft, desto größer ist die relative Menge des 3-Crotonylderivates, desto geringer aber die Gesamtmenge der crotonylierten Diamine gegenüber dem daneben entstehenden freien Toluylendiamin. Die Trennung der beiden Isomeren gelingt auf Grund der größeren Löslichkeit des 3-Derivates. Es kristallisiert in derben Kristallen aus Benzol, Schmelzp. 182°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
C	69,47	69,58 %
H	7,37	7,55 „
N	14,74	14,73 „.

4-Crotonylazimidotoluol, aus 4-Crotonyltoluylendiamin mit salpetriger Säure, feine weiße Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 148°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
C	65,67	65,88 %
H	5,47	5,37 „
N	20,90	20,87 „.

3-Crotonylazimidotoluol, aus 3-Crotonyltoluylendiamin, breite flache Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 186°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
N	20,90	20,83 %.

4-Cinnamenyltolimidazol (m-Methyl-α-benzylidenmethylbenzimidazol von Bamberger und Berlé), durch dreistündiges Erhitzen von 3,4-Toluylendiamin mit Zimtsäure und Destillieren im Vakuum. Die übergehende amorphe Masse wird in Alkohol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure daraus das schwach grünlich-gelbe kristallisierte Chlorhydrat gefällt.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	13,12	12,96 %.

Aus dem reinen Chlorhydrat wird die Base in Freiheit gesetzt. Sie kristallisiert aus gewöhnlichem Toluol mit Kristallwasser, in schlecht ausgebildeten weißen Kristallaggregaten, Schmelzp. 108°—110°. Das Kristallwasser entweicht erst bei 130°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
C	79,01	79,27 %
H	6,17	6,67 „
N	11,52	11,79 „.
	Berechnet:	**Gefunden bei 130°**
H_2O	3,70	3,76 %.

Beim Entwässern schmilzt die Base, um in der Kälte wieder zu einer kristallinischen Masse zu erstarren: diese läßt sich aus wasserfreiem Toluol umkristallisieren, Schmelzp. 164° bis 165°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	82,05	81,96 %
H	5,98	6,41 „
N	11,97	11,99 „.

Die Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung des Tolimidazols bewirkt die Fällung eines orangegelben Perbromids, das sich beim Kochen mit Alkohol in farblose

Nadeln, das Bromhydrat eines Monobromcinnamenyltolimidazols, umwandelt.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Br.HBr$:	Gefunden:
Br	40,61	40,48 %.

Mit Soda erhält man die freie Base, farblose Kristalle aus Chloroform, Schmelzp. 195°. Die Stellung des Broms ist nicht ermittelt.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Br$:	Gefunden:
Br	25,56	25,74 %.

VI. Über Tolimidazole aus Fettsäuren;

von

Georg Rosenberger.

Bei der Darstellung der Anhydrobasen nach Hobrecker[1]) entstehen zunächst acylierte o-Diamine, die unter dem Einfluß der Wärme im allgemeinen leicht Wasser abspalten und den Imidazolring schließen. Bei den Crotonyltoluylendiaminen wollte diese Reaktion nicht gelingen, und um der Ursache des Widerstandes nachzuforschen, habe ich Imidazole aus verschiedenen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren untersucht.

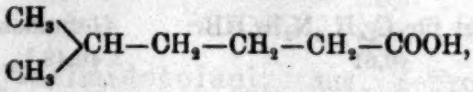
Säuren mit längerer Kette sind schwächer als die niedrigen Homologen. Es war darum möglich, daß der Ringschluß bei der Crotonsäure ausblieb, weil sie nicht mehr genügend stark sauer ist. Aber schon Hübner[2]) hat eine Anhydrobase erhalten mit dem Rest der Valeriansäure, und ich habe mich durch Versuche direkt überzeugt, daß Butyryl- und Isovaleryltoluylendiamin den Imidazolring glatt schließen. Allerdings geht es nicht gut, durch Reduktion der Nitrotoluide die Anhydrobasen darzustellen, denn nur bei energischer Reaktion tritt der Ringschluß ein, dann aber fällt gleichzeitig ein erheblicher Anteil der Verseifung anheim. Deshalb wurden durch vorsichtige Reduktion die Acyldiamine bereitet, und diese erhitzt

---

[1]) Ber. 5, 920.

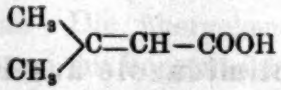
[2]) Ann. Chem. 209, 364.

und destilliert[1]). Gleichzeitig mit meinen Arbeiten hat Herr Ludwig Brasch die Isoamylessigsäure,

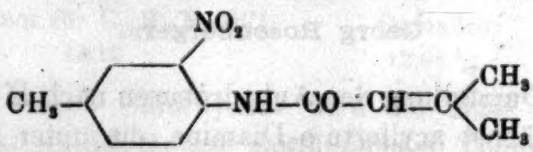


eine Fettsäure mit noch längerer Kette, in Beziehung auf Imidazolringschluß untersucht, und hat ebenfalls die Anhydrobase darstellen können. Seine experimentellen Angaben sind unten mit den meinigen vereinigt.

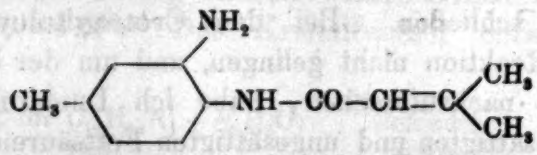
Nun prüfte ich, ob andere ungesättigte Säuren sich der Crotonsäure ähnlich verhalten, und konstatierte in der Tat bei der Dimethacrylsäure



ganz analoge Erscheinungen. Das 3-Nitro-4-dimethacryltoluid



läßt sich zum entsprechenden Toluylendiamin



reduzieren, aber nie entsteht bei der Reaktion auch nur als Nebenprodukt das Tolimidazol.

Destilliert man Crotonyl- oder Dimethacryltoluylendiamin, so entstehen harzige Substanzen, die vielleicht etwas von den Anhydrobasen enthalten, denn sie geben die charakteristische Reaktion mit Silbernitrat[2]). Aber kristallisierbare Salze geben diese Harze (die selbst natürlich nicht kristallisieren) nicht. Ein glatter Ringschluß unter Bildung einheitlicher, gut kristallisierter Imidazole tritt bei diesen beiden ungesättigten Säuren nicht ein.

Bei der Zimtsäure, die ebenfalls $\alpha\beta$-ungesättigt ist, konnte ihn Preiswerk erzielen. Demnach wäre also nicht allgemein die $\alpha\beta$-Stellung der Doppelbindung das Hindernis. Andererseits

[1]) Vergl. Niementowsky, Ber. 25, 860.
[2]) Bamberger u. Lorenzen, Ann. Chem. 273, 279.

habe ich bei einer fetten $\beta\gamma$-ungesättigten Säure, der α-Methyl-$\beta\gamma$-pentensäure[1]), durch Destillation mit Toluylendiamin die entsprechende Anhydrobase erhalten. Man würde demgemäß den Schluß ziehen müssen, daß die fetten $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren sich abnorm verhalten.

Experimentelles.

Butyryl-p-toluid, weiße glänzende Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 73°—74°.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
C	74,57	74,49 %
H	8,47	8,80 „
N	7,91	8,06 „.

3-Nitro-4-butyryltoluid, gelbe Nadeln aus reinem, farblose aus verdünntem Alkohol[2]), Schmelzp. 62°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:	
C	59,46	59,43	— %
H	6,30	6,53	— „
N	12,61	12,75	12,61 „.

4-Butyryltoluylen-3,4-diamin, weiße Blättchen, Schmelzp. 140°.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}ON_2$:	Gefunden:	
C	68,74	68,46	68,84 %
H	8,33	8,26	8,06 „
N	14,58	14,60	— „.

4-Butyrylazimidotoluol, aus dem 4-Butyryltoluylen-3,4-diamin mit salpetriger Säure, Schmelzp. 40°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_3$:	Gefunden:
C	65,02	65,30 %
H	6,40	6,47 „
N	20,68	20,61 „.

μ-Propyltolimidazol, durch Erhitzen und schließliches Destillieren aus dem 4-Butyryltoluylen-3,4-diamin. Weiße flache Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 156°—157°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	75,86	75,94 %
H	8,04	8,35 „
N	16,09	16,29 „.

---

[1]) Fichter u. Rudin, Ber. 37, 1615.

[2]) Vergl. Gattermann, Ber. 17, 1483.

Isovaleryl-p-toluid, weiße flache Nadeln, Schmelzp. 110°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
C	75,39	75,48 %
H	8,90	9,09 „
N	7,31	7,82 „.

Liefert beim Nitrieren das schon von Hübner[1]) beschriebene Nitrotoluid.

4-Isovaleryltoluylen-3,4-diamin, weiße Blättchen, Schmelzp. 154°.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}ON_2$:	Gefunden:
C	69,90	70,23 %
H	8,73	9,15 „
N	13,59	13,43 „.

4-Isovalerylazimidotoluol, aus dem 4-Isovaleryltoluylen-3,4-diamin mit salpetriger Säure, weiße perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 54°.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}ON_3$:	Gefunden:
C	66,35	66,48 %
H	6,91	7,25 „
N	19,35	19,80 „.

μ-Isobutyltolimidazol, aus dem 4-Isovaleryltoluylen-3,4-diamin durch Erhitzen und Destillieren, weiße Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 160°.[2])

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$:	Gefunden:	
C	76,59	76,51	76,80 %
H	8,51	8,68	8,80 „
N	14,89	15,09	— „.

Isoamylessigsäure-p-toluid, aus Isoamylessigsäurechlorid mit p-Toluidin bei Gegenwart von Natronlauge[3]), weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 75°.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}ON$:	Gefunden:
C	76,71	76,89 %
H	9,59	10,03 „
N	6,39	6,34 „.

3-Nitro-4-isoamylessigsäuretoluid, gelbe oder farblose Nadeln je nach dem Wassergehalt des zum Umkristallisieren verwendeten Alkohols, Schmelzp. 62°.

---

[1]) Ann. Chem. 209, 364.

[2]) Hübner hat etwas abweichende Eigenschaften beobachtet.

[3]) Nach Autenrieth, Ber. 34, 189.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
C	68,63	68,68 %
H	7,57	7,90 „
N	10,56	10,41 „.

4-Isoamylacetyltoluylen-3,4-diamin, weiße Blättchen aus Äther-Petroläther, Schmelzp. 130°.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
C	71,79	71,88 %
H	9,40	9,49 „
N	11,96	12,41 „.

4-Isoamylacetylazimidotoluol, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 52°.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}ON_3$:	Gefunden:
C	68,57	68,44 %
H	7,75	8,08 „
N	17,14	17,25 „.

μ-Isohexyltolimidazol, durch Erhitzen und Destillieren des 4-Isoamylacetyltoluylen-3,4-diamins, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 119°.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C	77,77	77,98 %
H	9,25	9,48 „
N	12,96	12,98 „.

Dimethacrylsäure-p-toluid, weiße flache Nadeln, Schmelzp. 102°.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}ON$:	Gefunden:
C	76,19	76,02 %
H	7,93	8,10 „
N	7,40	7,78 „.

3-Nitro-4-dimethacrylsäuretoluid, gelbrote Nadeln, Schmelzp. 131°.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
C	61,53	61,29 %
H	5,98	6,20 „
N	11,96	12,31 „.

4-Dimethacryltoluylen-3,4-diamin, weiße Blättchen, Schmelzp. 133°.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
C	70,52	70,03 %
H	7,90	7,89 „
N	13,75	13,94 „.

4-Dimethacrylazimidotoluol, lange Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 129°.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_3$:	Gefunden:
N	19,53	19,30 %.

4-Zimtsäure-3-nitrotoluid, gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 147°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
N	9,94	10,23 %.

4-Cinnamoyltoluylen-3,4-diamin, hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 201°.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$:	Gefunden:	
C	76,19	76,26	76,04 %
H	6,34	6,48	6,28 „
N	11,11	11,40	— „.

4-Cinnamoylazimidotoluol, Schmelzp. 156°.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}ON_3$:	Gefunden:
C	73,00	72,83 %
H	4,94	5,13 „
N	15,96	16,23 „.

α-Methyl-$\beta\gamma$-pentensäure-p-toluid, weiße Blättchen oder Flitterchen, Schmelzp. 73°.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}ON$:	Gefunden:	
C	76,84	76,66	76,56 %
H	8,37	8,60	8,28 „
N	6,89	7,27	— „.

Beim Nitrieren entstehen Gemische von Produkten, bei deren Bildung sich auch die Doppelbindung beteiligt hat[1]).

μ-1-Methyl-2-butenyltolimidazol, aus α-Methyl-$\beta\gamma$-pentensäure durch Erhitzen und Destillieren mit 3,4-Toluylendiamin, wird zur Reinigung zunächst ins Pikrat verwandelt (tiefgelbe Kristalle). Die freie Anhydrobase kristallisiert aus Wasser, Schmelzp. 145°.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N	14,00	14,24 %.

[1]) Vergl. Fichter u. Pfister, Ber. 37, 2000.

VII. Über Diphenylvinylessigsäure;

von

Wilhelm Latzko.

Fittig hat in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen die $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren charakterisiert. Als ein Hauptmerkmal der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren erscheint die Umlagerung mit Natronlauge in die beständigen $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren[1]). Nur eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure verhält sich dabei abnorm: die Phenylvinylessigsäure (Phenylisocrotonsäure). Bei ihr tritt die Umlagerung in das $\alpha\beta$-ungesättigte Isomere nur in ganz verschwindendem Maße auf[2]), und sie repräsentiert dadurch den schroffsten Gegensatz zu der Vinylessigsäure[3]), die durch Säuren und Alkalien in die isomere feste Crotonsäure übergeht:

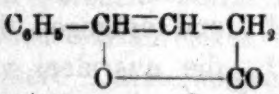
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ — Vinylessigsäure, labil

$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ — Crotonsäure, stabil.

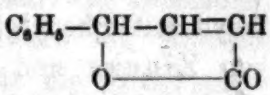
$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ — Phenylvinylessigsäure, stabil

$C_6H_5{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COOH$ — Phenylcrotonsäure, labil.

Eine ganz ähnliche Ausnahmestellung kommt nach den Beobachtungen von Thiele[4]) dem Δ^2-Phenylcrotonlacton zu, das aus dem Δ^1-Phenylcrotonlacton durch umlagernde Reagentien sich bildet, anstatt umgekehrt in jenes überzugehen:



Δ^2-Phenylcrotonlacton, stabil



Δ^1-Phenylcrotonlacton, labil.

Die Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse ist der anziehenden Wirkung der Phenylgruppe auf die Doppelbindung zuzuschreiben.

Ich habe die Anziehung des Phenyls am γ-Kohlenstoff der Phenylvinylessigsäure aufgehoben durch die Einführung einer zweiten Phenylgruppe, am β-Kohlenstoffatom. Die $\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsäure zeigt wieder das normale Verhalten

---

[1]) Ann. Chem. **283**, 47 ff.

[2]) Fittig u. Luib, Ann. Chem. **283**, 297.

[3]) Fichter u. Sonneborn, Ber. **35**, 938.

[4]) Ann. Chem. **319**, 148 u. 198.

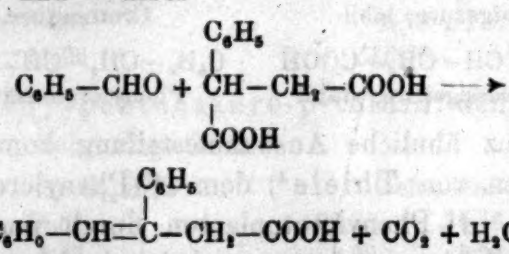
$\beta\gamma$-ungesättigter Säuren: beim Kochen mit Natriumhydroxyd lagert sie sich um in die isomere $\alpha\beta$-Diphenylcrotonsäure

$\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsäure, labil. $\beta\gamma$-Diphenylcrotonsäure, stabil.

Der Befund stimmt vollkommen überein mit den Beobachtungen von Thiele[1]) an den beiden Diphenylcrotonlactonen, welche die normalen Stabilitätsverhältnisse aufweisen,

Δ^2-Diphenylcrotonlacton, labil. Δ^1-Diphenylcrotonlacton, stabil.

Diphenylvinylessigsäure stellte ich dar durch Kondensation von Benzaldehyd mit phenylbernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser



Die Kondensation verläuft ganz analog derjenigen von Benzaldehyd mit Phenylglutarsäure[2]), und entgegen den Angaben von Zincke und Weltner[3]), die aus dem von mir angewandten synthetischen Ansatz kein Kondensationsprodukt isolieren konnten.

Diphenylvinylessigsäure addiert Bromwasserstoff, das Brom geht dabei wohl zweifellos in die γ-Stellung; aber bei der Wiederabspaltung von Bromwasserstoff durch Kochen mit Wasser entstand als Hauptprodukt die Diphenylvinylessigsäure zurück, und das erwartete $\beta\gamma$-Diphenylbutyrolacton ließ sich nicht sicher nachweisen.[4])

---

[1]) Ann. Chem. 306, 194.

[2]) Fichter u. Merckens, Ber. 34, 4174.

[3]) Ann. Chem. 240, 145.

[4]) Das erinnert sehr an das Verhalten der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure, Fichter u. Bauer, Ber. 31, 2003.

Beim Kochen mit Natronlauge entsteht die erwartete $\beta\gamma$-Diphenylcrotonsäure oder β-Benzylzimtsäure,

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}=CH-COOH,$$

die mit einem Mol. Wasser kristallisiert, aber sich durch die Permanganatreaktion direkt als ungesättigte Säure charakterisieren läßt. Ihr Schmelzpunkt liegt tiefer, als derjenige der Diphenylvinylessigsäure, im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten strukturisomerer Säurepaare, aber in Übereinstimmung mit dem abweichenden Verhalten der Phenylcrotonsäure.

Phenylvinylessigsäure	Phenylcrotonsäure
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-COOH$
Schmelzp. 86°.	Schmelzp. 65°.
Diphenylvinylessigsäure	Diphenylcrotonsäure
$C_6H_5-CH=\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}-CH_2-COOH$	$C_6H_5-CH_2-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}=CH-COOH$
Schmelzp. 172°–173°.	Schmelzp. 130°–131°
$K = 0{,}0508.$	$K = 0{,}0078.$

Dafür zeigten aber die Dissoziationskonstanten das normale Verhalten: die $\beta\gamma$-ungesättigte Säure ist bedeutend stärker als die $\alpha\beta$-ungesättigte.[1]) Die Bestimmung dieser Werte ist wegen der Schwerlöslichkeit der Säuren mit Schwierigkeiten verknüpft und darf nur als eine vorläufige gelten.

Der Versuch, durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylbernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat eine bessere Darstellungsmethode für die Diphenylvinylessigsäure zu finden, lieferte (je nach der Menge des angewandten Natriumäthylats) nebeneinander die gesuchte Säure und ein weiteres Isomeres derselben, das vielleicht als stereoisomere Diphenylessigsäure aufzufassen ist.

Experimentelles.

Phenylbernsteinsaures Natrium[2]), hygroskopische nadelförmige Kristalle, wird bei 120° zum konstanten Gewicht getrocknet.

[1]) Fichter u. Pfister, Ann. Chem. 334, 201.

[2]) Über Darstellung der Phenylbernsteinsäure vergl. Bredt und Kallen, Ann. Chem. 293, 345, u. Waldenberger, Diss., Basel 1901.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4Na_2$:	Gefunden:
Na	19,32	19,29 %.

$\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsäure. 21,8 g getrocknetes phenylbernsteinsaures Natrium, feinst gepulvert, 10,6 g Benzaldehyd und 10,2 g Essigsäureanhydrid werden in einem mit Kühler versehenen, mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kölbchen im Ölbad etwa 15 Stunden lang auf 125°—130° erhitzt. Das harzige Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf von überschüssigem Benzaldehyd befreit. Dabei erhält man einen Teil der Diphenylvinylessigsäure als Natriumsalz in Lösung, während die Hauptmenge dem Harz durch Kochen mit Wasser und Calciumkarbonat entzogen werden muß. Die Trennung der neuen Säure von beigemengter Phenylbernsteinsäure erfolgt entweder mit Hilfe von Benzol (in dem Phenylbernsteinsäure unlöslich ist), oder mit Wasser (in welchem Diphenylvinylessigsäure sehr schwer löslich ist), oder endlich durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Calciumsalze in Wasser (phenylbernsteinsaures Calcium schwer löslich, diphenylvinylessigsaures sehr leicht löslich).

Diphenylvinylessigsäure kristallisiert aus Benzol-Petroläther in feinen Nadeln vom Schmelzp. 172°—173°; leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer löslich in Wasser und Petroläther. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat momentan.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:	
C	80,67	80,37	80,66 %
H	5,88	5,94	5,87 „.

Titration: 0,2445 g Säure verbrauchten 10,22 statt 10,25 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

$\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsaures Calcium, lange glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

	Berechnet für $C_{32}H_{28}O_4Ca + 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,27	12,29 %.

	Berechnet für $C_{32}H_{28}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca	7,78	7,84 %.

$\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsaures Baryum. Säulenförmige Stäbchen.

	Berechnet für $C_{32}H_{28}O_4Ba + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	1,45	1,60 %.

	Berechnet für $C_{32}H_{26}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	22,42	22,49 %.

$\beta\gamma$-Diphenylbrombuttersäure, durch Stehenlassen von Diphenylvinylessigsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig. Nadeln aus Äther-Petroläther, Schmelzp. 139°.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Br$:	Gefunden:
Br	25,08	24,82 %.

Durch Kochen mit Wasser entsteht Diphenylvinylessigsäure neben geringen Mengen eines neutralen Körpers.

$\beta\gamma$-Diphenylcrotonsäure oder β-Benzylzimtsäure, durch 24 stündiges Kochen von $\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsäure mit 40 Äquivalenten Natriumhydroxyd in 20 prozentiger Lösung. Glänzende Blättchen aus Wasser, die ein Mol. Kristallwasser enthalten; dasselbe entweicht bei 125°. Die getrocknete Säure kristallisiert aus Äther-Petroläther in Nadeln. Wasserhaltige und wasserfreie Präparate zeigen denselben Schmelzp. 130° bis 131°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,08	7,37 %.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:	
C	80,67	80,53	80,46 %
H	5,88	6,00	5,91 „.

Titration: 0,2462 g Säure verbrauchten 10,25 statt 10,34 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat momentan.

Allo-Diphenylvinylessigsäure, durch Kondensation von Phenylbernsteinsäureester und Benzaldehyd in absolutem Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat, neben der $\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsäure. Kristallisiert aus Äther-Petroläther, Schmelzp. 142°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	80,67	80,45 %
H	5,88	6,00 „.

Molekulargewicht berechnet: 238.
Ebullioskopisch in Benzol gefunden: 265.

Die äußerst schwache Säure[1]) läßt sich nicht gut titrieren; sie entfärbt in alkalischer Lösung Permanganat augenblicklich,

[1]) Vergl. α-Phenylzimtsäure und α-Phenylallozimtsäure, Sudborough u. Lloyd, J. chem. Soc. **73**, 81 (C. **1898**, I, 779).

und gibt beim Kochen mit Natronlauge wie $\beta\gamma$-Diphenylvinylessigsäure β-Benzylzimtsäure.

Allodiphenylvinylessigsaures Calcium, nadelförmige Kriställchen aus Wasser, hat eine anomale Zusammensetzung.[1])

	Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_2)_2Ca + C_{16}H_{14}O_2 + 7H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	14,33	14,27	14,09 %.
	Ber. für $(C_{16}H_{13}O_2)_2Ca + C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:	
Ca	5,31	5,18	5,26 %.

VIII. Über Benzylcrotonsäure;

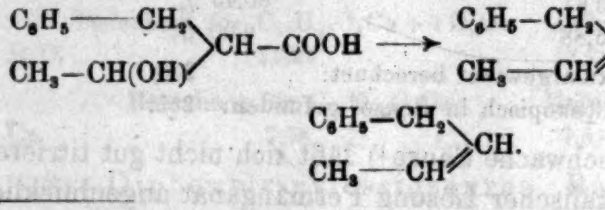
von

Eugen Alber.

Die vorstehenden Untersuchungen von W. Latzko haben den Beweis erbracht, daß die stabile γ-Phenylvinylessigsäure durch die Einführung einer zweiten Phenylgruppe an das β-Kohlenstoffatom die Eigenschaften einer normalen $\beta\gamma$-ungesättigten Säure erlangt, indem die einseitige Anziehung der endständigen Phenylgruppe auf die Doppelbindung durch die mittelständige aufgehoben wird.

Ich habe das Problem der konkurrierenden Anziehung, welche Phenyl und Carboxyl auf eine Doppelbindung ausüben, an einem anderen Beispiel studiert.

Aus der durch Reduktion von Benzylacetessigester dargestellten Benzyl-β-oxybuttersäure[2]) entstehen bei langsamer Destillation unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd α-Benzylcrotonsäure und 1-Phenyl-2-buten:



[1]) Wie das Calciumacetat von Villiers, $(C_2H_3O_2)_2Ca + C_2H_4O_2 + H_2O$, Bull. soc. chim. 30, 175.

[2]) Ehrlich, Ann. Chem. 187, 26.

In der α-Benzylcrotonsäure steht die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung zum Carboxyl — also müßte die Säure stabil sein. Aber zum Phenyl befindet sich die Doppelbindung in der $\beta\gamma$-Stellung, und wenn die Phenylgruppe anziehend wirkt, so muß sich die Säure beim Kochen mit Natronlauge umlagern: die Wanderung der Doppelbindung kann ungehindert durch die Carboxylgruppe geschehen, denn in der neuen Stellung ist die Doppelbindung zur Carboxylgruppe genau so in $\alpha\beta$ gelegen, wie in der ursprünglichen:

$$CH_3-CH=C(COOH)-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow CH_3-CH_2-C(COOH)=CH-C_6H_5$$

Diese Umlagerung vollzieht sich nun wirklich, zwar nicht beim Kochen mit wäßriger Natronlauge, wohl aber bei der Durchführung einer gelinden Kalischmelze (bei höchstens 230°), wobei allerdings nebenher auch die bekannte Spaltung an der doppelten Bindung mit dem Ausgangsmaterial (unter Bildung von Hydrozimtsäure und Essigsäure) und mit dem Produkt (unter Bildung von Buttersäure und Benzoësäure) verläuft. Die Ausbeute an reiner umgelagerter Säure ließ sich bis auf 45 % steigern.

Das Produkt der Umlagerung ist die längst bekannte Benzalbuttersäure. Zum Zweck ihrer Vergleichung mit der α-Benzylcrotonsäure sind eine Reihe von Abkömmlingen aus beiden parallel dargestellt worden. Namentlich die wohl kristallisierten Anilide und Toluide gestatten eine gute Charakterisierung der beiden Isomeren.

Das 1-Phenyl-2-buten, das neben der α-Benzylcrotonsäure bei der Destillation der Benzyl-β-oxybuttersäure entsteht, ist schon verschiedentlich beschrieben worden.[1]) An diesem Kohlenwasserstoff läßt sich die Anziehung der Doppelbindung durch die Phenylgruppe ebenfalls vorzüglich beweisen, denn beim Kochen mit 20 prozent. äthylalkoholischem Kaliumhydroxyd lagert er sich quantitativ um in das 1-Phenyl-1-buten.

$$CH_3-CH=CH-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH-C_6H_5.$$

Dergleichen Umlagerungen sind ja schon oft beobachtet, aber als Beispiele dienten Seitenketten mit nur drei Kohlen-

[1]) Aronheim, Ann. Chem. 171, 225; Fittig u. Penfield, Ann. Chem. 216, 125.

stoffatomen, wie bei der Umlagerung von Eugenol in Isoeugenol[1]) oder von Safrol in Isosafrol[2]), bei welchen die Endständigkeit der Doppelbindung für die Verschiebung verantwortlich gemacht werden kann. Die von mir untersuchte Umlagerung aber stellt sich den Fittigschen ungesättigten Säuren vollkommen gleichartig zur Seite.

Zum Schluß möge noch ein Versuch Erwähnung finden, der die Labilität der Phenyl-$\alpha\beta$-crotonsäure illustriert. Ich wollte durch Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin[3]) nach Doebner[4]) Phenyl-$\alpha\beta$-crotonsäure synthesieren:

$$C_6H_5-CH_2-CHO + CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} =$$

$$C_6H_5-CH_2-CH=CH-COOH + CO_2 + H_2O,$$

allein ich erhielt fast ausschließlich Phenylvinylessigsäure. Thiele[5]) konstatiert, daß Fittig den Versuch der Umlagerung von Phenylcrotonsäure in Phenylvinylessigsäure nicht ausgeführt habe. Diese Lücke ist nun ausgefüllt, und zwar mit dem erwarteten Resultat, daß schon Pyridin die Umlagerung der primär entstehenden Phenyl-$\alpha\beta$-crotonsäure sozusagen quantitativ bewirkt. Auch ein Versuch mit Eisessig an Stelle von Pyridin hatte dasselbe Ergebnis.

Experimentelles.

Benzylacetessigester[6]), aus Acetessigester mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und der berechneten Menge Benzylchlorid, Siedep. 163°—165° unter 12 mm Druck. Die Ausbeute beläuft sich auf 70%, als Nebenprodukt entsteht Dibenzylacetessigester.

α-Benzyl-β-oxybuttersäure[7]), aus Benzylacetessigester

[1]) Tiemann, Ber. 24, 2871; Einhorn, DRP. 76982.

[2]) Ciamician u. Silber, Ber. 23, 1162.

[3]) Denselben Versuch hat auch Vorländer (Ann. Chem. 345, 244) ausgeführt.

[4]) Ber. 33, 2140.

[5]) Ann. Chem. 319, 199. [6]) Daselbst 187, 12.

[7]) Ehrlich, Ann. Chem. 187, 26, gibt als Schmelzp. 152° an; die Ursache der Abweichung ist unklar, ich erhielt, auch genau nach seinen Angaben arbeitend, immer die Säure vom Schmelzp. 127°.

durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten, lange schneeweiße Nadeln vom Schmelzp. 127°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C	68,04	68,01 %
H	7,21	7,27 „ .

Titration: 0,3418 g verbrauchten 17,65 statt 17,62 ccm $^1/_{10}$ norm.-Natronlauge.

Als Nebenprodukt der Reduktion entstand durch Ketonspaltung das Benzylaceton, das ich zu o, p-Dinitrobenzylaceton nitriert habe; durch dessen Reduktion erhielt ich 7-Aminochinaldin.[1]) Die Verschiedenheit meines Präparates von dem angeblichen 7-Aminochinaldin, richtiger 5-Aminochinaldin von Doebner und Miller[2]) haben Decker und Remfry[3]) aufgeklärt.

Destillation der α-Benzyl-β-oxybuttersäure. Die Säure wird in einen Destillierkolben nach Anschütz eingeschmolzen und längere Zeit zum schwachen Sieden erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht, und dann destilliert. Das Resultat ist ein Gemenge von α-Benzylcrotonsäure und 1-Phenyl-2-buten.

α-Benzylcrotonsäure kristallisiert aus heißem Wasser in weißen seideglänzenden, über 2 cm langen Nadeln, Schmelzpunkt 99°. In organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht, in heißem Wasser ziemlich, in kaltem wenig löslich (1 Liter Lösung enthält bei 25° 0,48 g). Sie ist mit Wasserdampf etwas flüchtig.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:	Gefunden:	
C	75,00	74,96	75,22 %
H	6,88	6,92	7,10 „ .

Titration: 0,3965 g verbrauchten 22,65 statt 22,52 ccm $^1/_{10}$ norm.-Natronlauge.

Magnesium-, Calcium- und Baryumsalz der Säure sind leicht löslich und bilden nach dem Eindampfen amorphe Häute.

Das Chlorid der α-Benzylcrotonsäure entsteht beim Vermischen mit äquimolekularen Mengen von Phosphorpentachlorid: es siedet unter 12 mm bei 139°.

[1]) Dies Journ. [2] 71, 39.
[2]) Ber. 17, 1702. [3]) Ber. 38, 2773.

α-Benzylcrotonsäureamid, durch Eintröpfeln des Chlorids in konzentriertes Ammoniak, feine Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 117°—118°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$:	Gefunden:
C	75,37	75,34 %
H	7,50	7,73 „
N	8,01	8,08 „.

α-Benzylcrotonsäureanilid, aus dem Chlorid und Anilin mit Hilfe von 10prozent. Natronlauge.[1]) Weiße Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 90°—91°.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}ON$:	Gefunden:
C	81,27	81,21 %
H	6,77	7,02 „
N	5,58	5,67 „.

α-Benzylcrotonsäure-p-toluid, weiße feine Nädelchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 107°.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}ON$:	Gefunden:
C	81,43	81,26 %
H	7,23	7,53 „
N	5,29	5,46 „.

β-Brom-α-benzylbuttersäure, durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an α-Benzylcrotonsäure, ist nicht ganz rein erhalten worden. Schmelzp. 52°—55°, aus Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten des Lösungsmittels.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$:	Gefunden:
Br	31,10	30,28 %.

Gibt beim Kochen mit Natriumkarbonatlösung 1-Phenyl-2-buten und α-Benzylcrotonsäure.

Umlagerung der α-Benzylcrotonsäure. Je 3 g α-Benzylcrotonsäure werden in 30 g eben geschmolzenes, wasserhaltiges Kaliumhydroxyd eingetragen, in einem Nickeltiegel, der in einem Ölbad nach und nach bis auf 230° (im Bad gemessen) erhitzt wird. Auf der Oberfläche der Schmelze sammelt sich eine flüssige Salzschicht, die nach einiger Zeit fest wird: dann wird abgekühlt, gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Buttersäure macht sich durch ihren intensiven Geruch bemerkbar; das ausgeschiedene Öl wird rasch fest,

[1]) Nach Autenrieth, Ber. 34, 189.

und durch Umkristallisieren erhält man als Hauptprodukt reine geruchlose Benzalbuttersäure vom Schmelzp. 104°—105°, während aus der Mutterlauge ein wenig Hydrozimtsäure isoliert werden kann.

Benzalbuttersäure (Phenylangelicasäure) ist von Perkin[1]) durch Kondensation von Benzaldehyd mit Natriumbutyrat bei Gegenwart von Buttersäureanhydrid, und von Fittig und Slocum[2]) aus Benzaldehyd und Natriumbutyrat mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden, während Fittig und Bieber[3]) durch Kondensation von Benzaldehyd mit Butyrylchlorid eine — vielleicht stereoisomere — Säure vom Schmelzpunkt 82° erhielten.[4]) Ich habe zur Kontrolle des durch Umlagerung erhaltenen Präparates die Säure nach der Vorschrift von Perkin bereitet; gelegentlich erhielt ich bei Anwendung niedriger Kondensationstemperaturen (160°) auch eine Säure vom Schmelzp. 78°, vielleicht identisch mit der Säure von Fittig und Bieber, und andererseits bei zu hoher Temperatur (220°) als Nebenprodukt 1-Phenyl-1-buten. Die haarfeinen Nädelchen der aus Wasser kristallisierten Benzalbuttersäure sind durch ihr Aussehen und ihren Schmelzp. 104° bis 105° sehr leicht von der Benzylcrotonsäure zu unterscheiden. 1 Liter Lösung enthält bei 25° 0,1 g Säure.

Benzalbuttersäurechlorid, aus Benzalbuttersäure mit Phosphorpentachlorid, gelbes Öl vom Siedep. 142° unter 14 mm Druck.

Benzalbuttersäureamid hat schon Perkin beschrieben als Prismen vom Schmelzp. 128°; es schmilzt also 10° höher, als das isomere Benzylcrotonsäureamid.

Benzalbuttersäureanilid, weiße kurze Kristallnädelchen aus etwas verdünntem Alkohol, Schmelzp. 128°—129°. Es schmilzt 38° höher als das isomere Benzylcrotonsäureanilid.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}ON$:	Gefunden:
C	81,27	81,07 %
H	6,77	6,99 „
N	5,58	5,70 „ .

[1]) J. Chem. Soc. 31, 393.
[2]) Ann. Chem. 227, 53. [3]) Daselbst 153, 364.
[4]) Vergl. auch Conrad u. Hodgkinson, Ann. Chem. 193, 319.

Benzalbuttersäure-p-toluid, weiße feine Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 111°, also 4° höher als das Isomere.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}ON$:	Gefunden:
C	81,43	81,39 %
H	7,23	7,59 „
N	5,29	5,54 „.

β-Brom-α-Äthyl-β-phenylpropionsäure, aus Benzalbuttersäure mit Bromwasserstoff-Eisessig, weiche fettglänzende Blättchen aus Schwefelkohlenstoff, Schmelzp. 135°—137°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$:	Gefunden:
Br	31,10	30,86 %.

Gibt beim Kochen mit Natriumkarbonat hauptsächlich 1-Phenyl-1-buten und etwas Benzalbuttersäure.

Alle diese Derivate wurden sowohl aus der durch Umlagerung erhaltenen, als aus der synthetischen Benzalbuttersäure bereitet, und vollkommen identisch gefunden. Ich habe außerdem noch einige Salze der Benzalbuttersäure dargestellt.[1]).

Magnesiumsalz: lange haarfeine sternförmig gruppierte Nädelchen.

	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Mg + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,61	12,83 %
Mg	6,50	6,64 „.

Calciumsalz: feine sternförmig gruppierte Nädelchen.

	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	15,59	15,77 %
Ca	10,25	10,20 „.

Baryumsalz: kristallisiert ebenfalls aus Wasser.

	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,98	10,06 %
Ba	28,17	28,11 „.

Umlagerung von 1-Phenyl-2-buten in 1-Phenyl-1-buten. Das bei 70° unter 12 mm siedende 1-Phenyl-2-buten (am besten zu charakterisieren durch sein öliges farbloses Dibromid, das unter 12 mm bei 165° glatt siedet), wird mit der 10fachen Menge 20prozent. alkoholischer Kalilauge 20 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei entsteht fast quantitativ

[1]) Die im Beilsteinschen Handbuch Bd. II, 1432 angeführten Salze sind augenscheinlich Salze der isomeren Säure vom Schmelzp. 82°.

1-Phenyl-1-buten vom Siedep. 78° bei 12 mm, dessen Dibromid (weiße glänzende Prismen aus Alkohol) bei 70° schmilzt.[1])

Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure. I. 13 g Phenylacetaldehyd, 11,3 g Malonsäure und 8,5 g Pyridin, auf dem Wasserbad am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung gekocht, geben γ-Phenylvinylessigsäure in 50—55 % der theoretischen Ausbeute; lange dünne Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 86°.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	74,03	74,13 %
H	6,23	6,13 „

Das Baryumsalz entspricht vollkommen der Beschreibung von Fittig und Jayne.[2])

	Ber. für $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,52	10,52 %
Ba	29,89	29,81 „

II. 13,5 g Phenylacetaldehyd, 11,7 g Malonester und 7 g Eisessig, auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung erhitzt, geben ebenfalls die Säure vom Schmelzp. 86°.

In beiden Fällen ließen sich aus den Mutterlaugen Baryumsalze gewinnen, die zunächst noch eine Kristallisation von γ-phenylvinylessigsaurem Baryum lieferten, und beim weiteren Eindampfen in geringer Menge Häute und schleimige Massen abschieden, was als Andeutung der Gegenwart von Phenylcrotonsäure angesehen werden darf.

Nachschrift: Die vor einem Jahr von C. N. Rüber[3]) beschriebene Verschiebung der Doppelbindung in der Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure sowohl nach der Carboxylgruppe, als nach der Phenylgruppe hin, gehört ebenfalls zu den Fällen konkurrierender Anziehung, welche Phenyl und Carboxyl auf eine Doppelbindung ausüben.

Basel, im September 1906.

---

[1]) Perkin, J. Chem. Soc. 35, 140; Schramm, Ber. 18, 1276.
[2]) Ann. Chem. 216, 100.
[3]) Ber. 38, 2744.

„Triphenylmethyl“ und seine Haloïdverbindungen;

von

A. E. Tschitschibabin.

In den „Berichten der d. chem. Ges.“[1]) ist soeben eine Abhandlung von A. Hantzsch über „Trinitromethan und Triphenylmethan“ erschienen, in welcher der Verfasser sich völlig zugunsten der von mir verteidigten[2]) Auffassung des Gombergschen Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan ausspricht. Dabei wiederholt er, ohne einmal meinen Namen zu nennen, im wesentlichen dieselben Beweisgründe, welche schon von mir angeführt wurden. Neu ist die Analogie der Derivate von Triphenylmethan und Trinitromethan, die von Hrn. Hantzsch hervorgehoben wurde. Wie wesentlich auch die Auffassung der Gombergschen Verbindung als Hexaphenylmethan durch diese Analogie unterstützt wird, ist sie doch nur ein neuer Fall unter den zahlreichen Tatsachen, welche ich schon in allgemeiner Form zur Stütze meiner Meinung angeführt habe, und namentlich, in der Form der bekannten Regel, daß „die Substanzen, die viele elektronegative Atome oder Radikale enthalten, geneigt sind, sich an denjenigen Stellen der Moleküle zu spalten, an denen eben Anhäufung solcher Radikale besteht.“[3]) Außer dem von mir schon a. a. O. angeführten erschöpfenden Bromieren der Kohlenwasserstoffe mit langen Ketten, gehört hierher auch die bekannte Regel, nach welcher die Substanzen durch die Oxydation an den Stellen der Moleküle gespalten werden, welche schon zum Teil oxydiert sind, — die Unbeständigkeit der Carboxyl- und Cyangruppe in den Fällen, wo das mit ihnen verbundene Kohlenstoffatom noch mit anderen negativen Radikalen verbunden ist, — die leichte Autoxydation des Cyans[4]) und fast

[1]) Ber. 39, 2478 (1906).
[2]) Ber. 37, 4709 (1904); 38, 771 (1905).
[3]) Ber. 37, 4710.
[4]) A. Berthelot, Compt. rend. 139, 169 (1904).

zahllose andere Tatsachen. Die Art, in welcher diese Unbeständigkeit der mit negativen Radikalen belasteten Moleküle sich äußert, ist sehr verschieden (Zerfallen der Moleküle bei der Einwirkung der geeigneten Reagenzien, molekulare Umlagerungen, Abspalten einiger Radikale unter Bildung von strukturell ungesättigten Verbindungen usw.) und hängt von den Eigenschaften der mit Kohlenstoff verbundenen Radikale ab.

Übrigens halte ich Hantzschs Versuche noch für ungenügend, um die Nichtexistenzfähigkeit des Hexanitroäthans zu behaupten. Die von Hantzsch angeführten Tatsachen können zur Reihe der Fälle gehören, welche man gewöhnlich durch sogen. „sterische Hindernisse" erklärt. Das ist umsomehr möglich, als die von ihm untersuchten Substanzen wegen ihrer Zersetzlichkeit sich nur unter engen Bedingungen bearbeiten lassen.

In dem zweiten Teil seiner Abhandlung legt Herr Hantzsch den Gombergschen Erklärungsversuch der Färbefähigkeit von Triphenylmethanfarbstoffen durch die Hypothese der Carboniumionen[1]) dar, ebenfalls ohne etwas von Gombergs Priorität zu erwähnen. Neben dem macht der Verfasser einen interessanten Versuch, die Gombergsche Hypothese mit der gewöhnlichen Theorie der chinoïden Struktur der Farbstoffe in Einklang zu bringen.

Dieser Versuch regt mich an, noch einige Bemerkungen betreffs der Struktur des Triphenylmethyls zu machen.

Ich habe schon nachdrücklich[2]) auf den engen Zusammenhang der Frage über die Struktur des Triphenylmethyls einerseits und seiner Haloïdverbindungen andererseits hingewiesen. Außer dem schon Gesagten ist dieser Zusammenhang auch daraus ersichtlich, daß einige Lösungen der Triphenylmethylhaloïdverbindungen und die Lösungen des Triphenylmethyls die gleiche Farbe haben, und daß diese Lösungen nach Untersuchungen von Gomberg[3]) und Walden[4])

[1]) Ber. 35, 2397 (1902).
[2]) A. a. O.
[3]) Ber. 37, 2038 (1904).
[4]) Ber. 35, 2018 (1902).

die Elektrizität leiten. Man kann leicht zur Annahme kommen, daß in allen diesen Fällen die Ursache der Färbungen darin besteht, daß alle diese Verbindungen die gleichen gefärbten Ionen bilden.

Von der Lösung der Frage über die Natur dieser Ionen wird nach meiner Überzeugung die endgültige Lösung der Triphenylmethylfrage abhängen.

Zur Lösung der ersten Frage haben wir jetzt drei Arten von Hypothesen: 1. Die Theorien, welche die besondere, durch übliche strukturelle und sterische Theorien nicht vorausgesehene Isomerie voraussetzen. Dazu gehört Baeyers Theorie der Ionenisomerie[1]), welche die Existenz von besonderen, zur Ionisation fähigen Isomeren mit derselben Struktur (in gewöhnlichem Sinne dieses Wortes), wie gewöhnliche Formeln zeigen, voraussetzt. Diese Isomerie wird von Baeyer z. B. durch die Formeln $(C_6H_5)_3C—Cl$ (gewöhnliches Isomere) und $(C_6H_5)_3C \sim\sim Cl$ (gefärbtes Isomere) ausgedrückt. Vom Standpunkte dieser Theorie aus entspricht dem „Triphenylmethyl“ die Formel $(C_6H_5)_3C \sim\sim C(C_6H_5)_3$. Vorländer[2]) läßt auch das Bestehen zweier Isomeren (A und B) zu, wo die Strukturtheorie nur ein Isomeres voraussieht, und von diesem Gesichtspunkte aus nennt er das Triphenylmethyl „Bistriphenylmethyl“, oder Hexaphenyläthan A.

2. Die Gombergsche Carboniumionentheorie der Farbstoffe, nach welcher die Substanzen die gewöhnliche Struktur haben und unter gewissen Umständen die Ionen $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$ und $\overline{Cl}$ bilden. Demgemäß soll bloß je ein Isomeres existieren, welches aber zuweilen in den ionisierten Zustand übergehen kann. Nach dieser Auffassung muß das Triphenylmethyl als das echte Hexaphenyläthan formuliert werden, und seine Ionen entsprechen dem Gombergschen Triphenylmethyl.

3. Die Chinontheorie (Kehrmann und andere), die das Bestehen der zwei Reihen von Isomeren fordert. Die gefärbten Isomeren sollen eine chinoïde Struktur, die ungefärbten die übliche Triphenylmethylstruktur haben. Aus

---

[1]) Ber. 38, 569 (1905).

[2]) Ann. Chem. 341, 1 (1905); Ber. 37, 2397 (1904); Ann. Chem. 348, 155 (1906).

dieser Theorie ergibt sich für das Triphenylmethyl, wenigstens in Lösungen, die chinoïde Struktur (monochinoïde Formel von Jacobson[1]) oder dichinoïde von Heintschel[2])), wenn auch, wie mir scheint, für die ungefärbte feste Verbindung die Hexaphenyläthanformel als die berechtigste bleibt. Wie ich schon in bezug auf das Triphenylmethyl und seine Haloïdverbindungen angedeutet habe, und wie Hantzsch schon früher in bezug auf die Triphenylmethanfarbstoffe und jetzt in allgemeiner Form entwickelt hat, kann in einigen Fällen eine Art Tautomerie bestehen, so daß die beiden Isomeren nur in festem Zustande einheitliche Struktur haben und in flüssigem und gelöstem Zustande ein Gemisch beider Isomeren darstellen.

Welcher von diesen Hypothesen soll man den Vorzug geben? Auf diese Frage kann bis jetzt noch keine entschiedene Antwort gegeben werden. Die Hypothesen der ersten Art scheinen mir aber noch vorzeitig zu sein, bis die Versuche der Erklärung ohne neue Hypothesen noch nicht erschöpft sind. Was die beiden anderen Hypothesen anbetrifft, so halte ich ebenso, wie Herr Hantzsch, die Gombergsche Theorie für vielversprechend, obwohl sie jetzt auf einige Widersprüche stößt, die mir zwar nicht unüberwindlich scheinen, doch sollte man die Richtigkeit der Gombergschen Worte[3]) anerkennen, daß, „um Carboniumformeln für die Triphenylmethanfarbstoffe den üblichen Chinoïdformeln vorzuziehen, dazu noch weitere experimentell gestützte Gründe erforderlich sind."

Schon vor einem Jahre sind von mir einige Arbeiten angefangen, die als Ziel die Lösung einiger der oben erwähnten Widersprüche haben. Die Resultate dieser Arbeiten werde ich seinerzeit veröffentlichen. Jetzt will ich nur die Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen Umstand richten, welcher mir noch nicht genug abgeschätzt scheint. Wie Walden[4]) in seinen schönen Untersuchungen gezeigt hat, haben die elektrisch leitenden Lösungen (in flüssigem SO_2) von Tertiärbutyljodid[5]), welches keineswegs die chinoïde Struktur haben

[1]) Ber. 38, 196 (1905).
[2]) Ber. 36, 320, 579 (1903).
[3]) A. a. O. [4]) A. a. O.
[5]) Wie auch von einigen anderen nicht aromatischen Verbindungen.

kann, ebenfalls die gleiche (gelbe) Färbung, wie die Lösungen von Triphenylmethylhaloïdverbindungen. Solche gleichartige Erscheinungen werden wohl kaum durch verschiedene Ursachen hervorgerufen. Dieser Umstand spricht sehr erheblich gegen die chinoïden Strukturformeln der gefärbten Triphenylmethylverbindungen und auch des Triphenylmethyls.

Die Auffassung des Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan folgt auch aus der interessanten, von Werner[1]) gegebenen Zusammenstellung der Tatsachen, welche auf den wechselnden Affinitätswert einfacher Verbindungen hinweisen, wenn auch der Verfasser selbst, nach meiner Ansicht nicht ganz konsequent, über die Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls spricht, indem das von Gomberg gefundene doppelte Molekulargewicht des „Triphenylmethyls“ jedenfalls zeigt, daß die, wenn auch sehr abgeschwächte Affinität des Triphenylmethyls in dieser Verbindung nicht ganz verschwunden ist.

Moskau, 28. Juli/10. August 1906, Landwirtschaftliches Institut.

---

[1]) Ber. 39, 1278 (1906).

Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin;

von

Hans von Liebig.[1])

II. Teil: Über Abkömmlinge des m-Tetra-2,6-dioxy-tritanols.

Einleitung.

Die Vereinigung von Benzil mit Resorcin in Gegenwart von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat liefert bei 130° bis 140° eine Schmelze, die außer den Ausgangsmaterialien zehn neugebildete Körper enthält, von denen die Hälfte noch nicht bekannt ist. Durch kochenden Eisessig kann aus dem Gemisch ein roter Farbstoff abgeschieden werden, dessen bemerkenswerte Eigenschaften eine nähere Untersuchung angezeigt erschienen ließen, wenn auch seine Konstitutionsaufklärung ungewöhnliche Schwierigkeiten bot. Eine Reihe schwebender Fragen, die der Raumisomerie bei Benzolderivaten, die Frage der Anlagerungsvalenzen, der Farbe, der Fluorescenz, der Oxoniumsalze spielen in die Untersuchung des Körpers hinein. Die Konstitution des roten Farbstoffes selbst wird im folgenden näher besprochen; fast jeder seiner Abkömmlinge ist, einzeln genommen, einer mehrfachen Deutung fähig, und die jeweils dafür angenommene Formel bedürfte wieder einer besonderen Begründung, von der indessen der Raumersparnis halber Abstand genommen werden soll. Der wichtigste Grund für die Aufstellung der jeweiligen Formel liegt in der Möglichkeit, mit ihrer Hilfe den Zusammenhang der einzelnen Körper ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften nach lückenlos durchzuführen; jede andere Erklärung scheitert an dem einen oder anderen Punkt.

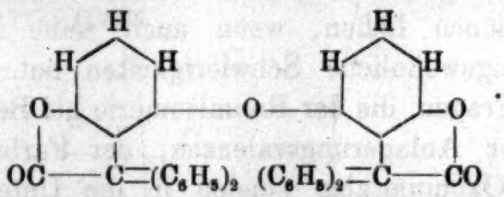
---

[1]) Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1906.

Theoretischer Teil.

1. Über Konstitution und Verhalten des 2_I-Acetoxy-m-tetra-2,6-dioxytritanol-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther-$7_{II} 7_{III}$-anhydrids (E. U.).[1])

Nachdem schon Resorcin allein bei 140°—150° Benzil zu Benzilsäure unter Bildung von 3,5-Dioxytritansäure[2]) umzulagern vermag, war diese Umlagerung in Gegenwart von Alkali um so mehr zu erwarten. Der rote Farbstoff, der im folgenden kurz mit E. U. bezeichnet werden soll, sowie seine sämtlichen Abkömmlinge spalten in der Tat bei der trocknen Destillation mit oder ohne Zinkstaub wie die 3,5-Dioxytritansäure Diphenylmethan ab. Die Analysenzahlen stimmen gut auf einen Körper von der auffallenden Zusammensetzung $C_{39}H_{27}O_5$. Entsprechend der Entstehung des 3,5-Dioxytritansäurelaktons $C_{20}H_{14}O_3$, war bei Annahme einer Ätherbindung zwischen zwei Molekülen die Bildung des Äthers eines isomeren Dioxytritansäurelaktons von der Formel $C_{40}H_{26}O_5$ wahrscheinlich; die Analysenzahlen stimmen zur Not auch darauf:



Diese Konstitution erschien um so glaublicher, da sich der Körper gegen Alkalien wirklich wie ein Lakton verhält, und eine Reihe von Abkömmlingen sich ohne Schwierigkeiten damit in Einklang bringen ließen. Zwar werden die Alkalisalze der Verbindung schon durch Kohlensäure zerlegt; bei der Laktonnatur des Körpers einerseits, den schwach sauren Eigenschaften der Tritansäure selbst andererseits, war indes diese Tatsache nicht von besonderer Bedeutung.

Nun geht aber der Körper durch Erhitzen auf 300° in einen schön kristallisierenden, braunen Körper über, der die überraschende Zusammensetzung $C_{78}H_{48}O_7$ besitzt. Dieser Körper könnte aus einem Körper $C_{40}H_{26}O_5$ nur unter Kohlen-

---

[1]) Nomenklatur siehe S. 378.

[2]) Dies. Journ. [2] 72, 105 (1905).

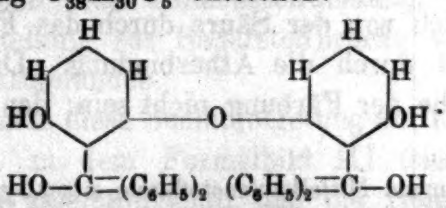
stoffverlust entstehen. Wie sich aber quantitativ und qualitativ nachweisen ließ, wird bei dem Übergang des einen Körpers in den anderen Kohlenstoff nicht abgespalten. Damit war die Säurenatur des Körpers widerlegt und die Formel für E. U. $C_{39}H_{27}O_5$, aus der sich durch Verdoppelung und Abspaltung von 3 Mol. Wasser die Formel $C_{78}H_{48}O_7$ glatt ableiten läßt,

$$C_{78}H_{54}O_{10} - 3H_2O = C_{78}H_{48}O_7,$$

hatte eine neue Stütze gewonnen, die um so stärker war, als die Menge des abgespaltenen Wassers tatsächlich drei Molekülen entsprach. Es mußte also schon in der Schmelze selbst Kohlenstoff abgespalten worden sein.

Eine Kohlensäureabspaltung war sehr wahrscheinlich, wenn angenommen wird, es sei zunächst der zu dem oben gezeichneten Lakton gehörige 2,6-Dioxytritansäureäther gebildet worden. Für die Orthostellung des einen Hydroxyls spricht die fluoranartige Ätherbindung, für die Orthostellung auch des zweiten Hydroxyls der Umstand, daß gleichzeitig mit E. U. ein Dioxytritansäureanhydridäther gebildet wird, in dem die Carboxylgruppen sicher nachgewiesen werden konnten, und für den die noch in Betracht kommende 2,4-Stellung der Hydroxylgruppen viel wahrscheinlicher ist, als für E. U. Schon die Tritansäure selbst gibt ihre Carboxylgruppe leicht ab; die bekannte raumerfüllende Wirkung der zwei o-Substituenten erhöht die Abspaltbarkeit noch weiter, und endlich wird in der Schmelze nicht die freie Säure, sondern das zur Carboxylabspaltung noch mehr geeignete Kalisalz erhitzt. So ist bei der Annahme der zweifachen o-Stellung der Hydroxyle der Verlust der beiden Carboxylgruppen besonders gut verständlich.

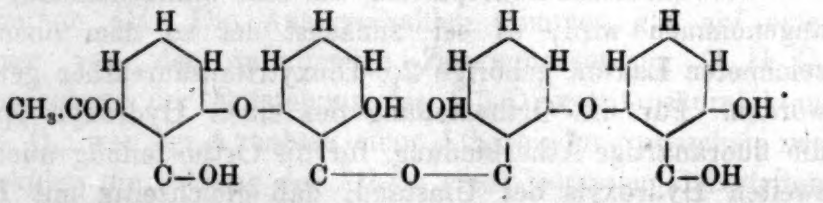
Durch Abspaltung der Carboxylgruppen des 2,6-Dioxytritansäureäthers mußte ein 2,6-Dioxytritanoläther von der Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_5$ entstehen:



Über die Herkunft des 39. Kohlenstoffatoms in E. U. gab die Behandlung von E. U. mit kochendem alkoholischem Kali

Aufschluß. Bei dieser Reaktion erhält man einen schön kristallisierenden, gelben Körper von der Zusammensetzung $C_{76}H_{52}O_9$, und dieser Körper entsteht durch die quantitativ nachweisbare Abspaltung von einem Molekül Essigsäure, berechnet auf $C_{78}H_{54}O_{10}$. E. U. ist also eine Acetylverbindung; aus dem ursprünglich gebildeten 2,6-Dioxytritanoläther war durch Anhydrierung zunächst ein Körper von der zweifachen Molekulargröße $C_{76}H_{58}O_9$ gebildet worden, und in dieser Verbindung war durch das Kochen mit Eisessig eine Hydroxylgruppe acetyliert worden.

Auf Grund des Bisherigen läßt sich für E. U. folgende Formel[1]) aufstellen.



Diese Formel genügt aber noch nicht für die Erklärung der Eigenschaften des Körpers. Zunächst besitzt der gezeichnete Körper die Zusammensetzung $C_{78}H_{60}O_{10}$ und nicht die der Analyse entsprechende $C_{78}H_{54}O_{10}$; es ist kaum einzusehen, weshalb gerade für den Wasserstoff fortwährend zu niedrige Zahlen gefunden werden sollten. Zweitens gibt der Körper keine Rechenschaft über die leichte Ätherbildung, die selbst in Gegenwart von geschmolzenem Kali und kochender alkoholischer Kalilauge vor sich geht. Und endlich sollte ein Körper dieser Konstitution nicht farbig sein.

Für den letzten Punkt ist ein Vergleich mit dem Verhalten der 3,5-Dioxytritansäure von Belang. Die farblose 3,5-Dioxytritansäure I läßt sich durch Kohlensäureabspaltung in einen farbigen fluorescierenden Äther überführen[2]), für den zunächst die Konstitution II anzunehmen wäre. Dieser Äther unterscheidet sich von der Säure durch das Fehlen der Carboxylgruppe und durch die Ätherbindung. Die Ätherbindung kann die Ursache der Färbung nicht sein; denn der Äther der

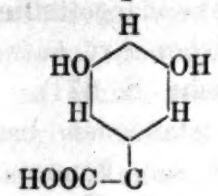
---

[1]) Die beiden am Mittelkohlenstoffatom sitzenden Phenyle sind hier und in den folgenden Formeln weggelassen.

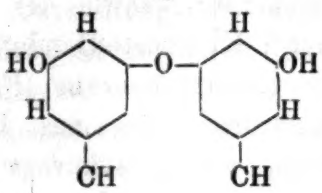
[2]) Dies. Journ. [2] 72, 164 (1905).

Dioxytritansäure III ist farblos. Das Fehlen der Carboxylgruppe kann aber auch nicht mit der Färbung in Zusammenhang stehen, da der 2,4-Dioxytritansäureäther IV die Carboxylgruppen und trotzdem Farbe und Fluorescenz besitzt.

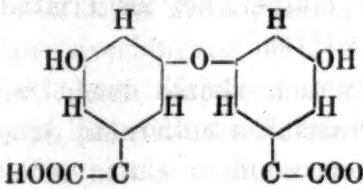
I



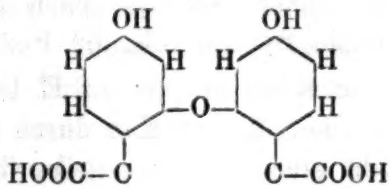
II



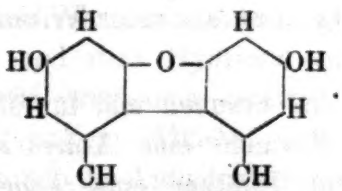
III



IV



V



Bei dem Übergang von I in II muß folglich irgend etwas vor sich gegangen sein, das in der Formel II noch keinen Ausdruck gefunden hat. Zieht man nun die von Richard Meyer aufgefundene Tatsache in Betracht, wonach fast alle fluorescierenden Körper der Tritanreihe einen Mittelring mit dem Sauerstoff als Brücke enthalten, und berücksichtigt man ferner die Bildung des Diresorcins und anderer Diphenole beim Schmelzen der Phenole mit Alkalien, so liegt der Schluß nahe: bei der Bildung des gefärbten Äthers aus der farblosen Säure I hat außer der Äther- auch noch eine Kohlenstoffbindung, am wahrscheinlichsten in o-Stellung zur Sauerstoffbrücke wie in Formel V ausgedrückt, stattgefunden.

Überträgt man diese Schlußfolgerung auf E. U., so gelangt man für E. U. zu dem Formelbild III (siehe S. 414), das den geringen Wasserstoffgehalt und die Neigung zur Ätherbildung erklärt und für die Farbe und Fluorescenz des Körpers

die Möglicheit einer Erklärung zuläßt (vergl. Abschnitt 4). Wahrscheinlich reagieren die mehrwertigen Phenole und andere Benzolabkömmlinge viel öfter in der Form von Bi-, Tri- und Tetraphenylen, als bis jetzt angenommen wird; so dürften z. B. die von Barth und Weidel beschriebenen Di- und Tetraresorcinäther[1]), sowie der von Hesse dargestellte Triresorcinäther[2]) Kohlenstoffbindungen ähnlicher Art aufweisen, ebenso das Resorcinbenzeïn (Formeln siehe S. 371). Dem durch Wasserabspaltung aus E. U. entstandenen braunen Tritanonäther, wie er abkürzend genannt sei, kommt dann am wahrscheinlichsten Formel V, dem durch Kochen mit alkoholischem Kali erhaltenen gelben Körper, der als Triäther bezeichnet werden soll, die Formel VII zu.

Die Acetylgruppe in E. U. läßt sich ebenso leicht wie durch alkoholisches Kali durch Mineralsäuren entfernen; dabei entsteht aber nicht der gelbe Triäther, sondern ein in scharlachroten, glänzenden Blättchen kristallisierender Körper $C_{76}H_{48}O_7$, der im folgenden als roter Tritanonäther bezeichnet wird. Formel X.

Für E. U., für den braunen und für den roten Tritanonäther wird in den Formeln eine Anhydridbindung zwischen 7_{II} und 7_{III}, in dem Triäther eine Ätherbindung zwischen $6_{II}\,2_{III}$ angenommen. Es hat dies seinen Grund in dem eigentümlichen Verhalten des Triäthers gegen Mineralsäuren einerseits, gegen Essigsäureanhydrid, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, andererseits; der Triäther ist gegen Mineralsäuren dreibasisch, während die übrigen Körper zweibasisch sind; er ist gegen das Essigsäureanhydridgemisch bei Wasserbadwärme unempfindlich, während die anderen Körper acetyliert werden. Diese beiden Tatsachen finden eine befriedigende Erklärung, wenn in dem Triäther eine dritte Ätherbindung angenommen wird; dann muß dieselbe aber den anderen Körpern fehlen, und ihr geringer Sauerstoffgehalt auf eine Anhydridbildung zwischen zwei Mittelkohlenstoffatomen zurückzuführen sein.

---

[1]) Ber. **10**, 1464 (1877).
[2]) Ann. Chem. **289**, 61.
[3]) Ann. Chem. **217**, 234 (1883); dies. Journ. [2] **48**, 387 (1893).

Die Versuche, in E. U. die Anzahl der freien Hydroxylgruppen durch Acetylierung festzustellen, verliefen recht merkwürdig. Erwärmt man E. U., also die Monoacetylverbindung des Dioxytritanoldiäthers von der Formel II, der im folgenden als Diäther bezeichnet werden soll — ein Körper dieser Zusammensetzung wird bei der Darstellung des Triäthers als Nebenprodukt gewonnen — mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, so erhält man nebeneinander eine Diacetyl- und eine Tetracetylverbindung. Die Diacetylverbindung ist aber nicht etwa durch Weiteracetylierung der Monoacetylverbindung entstanden, sondern es wird zunächst der größte Teil von E. U in den roten Tritanonäther verwandelt, aus dem dann erst die Diacetylverbindung XII entsteht. Diese Diacetylverbindung liefert beim Erhitzen den roten Tritanonäther zurück. Dagegen läßt sich die Tetracetylverbindung XIII wie E. U. durch Erhitzen in den braunen Tritanonäther überführen, gehört also derselben Reihe an wie E. U. In dieser Tetracetylverbindung erfolgt die Wasserabspaltung zwischen dem Methyl der Acetoxygruppe und dem Hydroxyl in 7_I, die in E. U. erst bei 300° eintritt, ungemein leicht; löst man die Tetracetylverbindung in kaltem Alkohol und läßt den Alkohol verdunsten, so erhält man die Anhydrotetracetylverbindung XIV, die also nur mehr drei echte Acetoxygruppen enthält, während die vierte in eine Laktongruppe umgewandelt ist. Bei der Verseifung dieses Körpers werden demgemäß nur drei Moleküle Essigsäure abgetrennt.

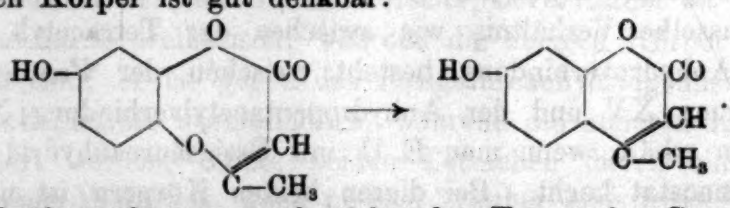
Dasselbe Verhältnis wie zwischen der Tetracetyl- und ihrer Anhydroverbindung besteht zwischen der Pentacetylverbindung XV und der Anhydropentacetylverbindung XVI, die man erhält, wenn man E. U. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht. Bei diesen beiden Körpern ist neben der Acetylierung und der Anhydridbildung auch noch Ätherbindung eingetreten; beide Verbindungen leiten sich nicht mehr von dem Diäther, sondern von dem Triäther ab. Die Anhydropentacetylverbindung ist von dem Triäther selbst in Farbe, Fluorescenz und Kristallform kaum zu unterscheiden; nur kristallisieren ihre Oxoniumsalze — sie ist wie der Triäther dreibasisch — nicht so schön wie die des Triäthers. Bei der Verseifung liefert die Anhydropentacetylverbindung

einen gelben Körper, dem wahrscheinlich die Konstitution VIII zuzuschreiben ist.

Neben der Pentacetylverbindung wird eine farblose Hexacetylverbindung gebildet, die nur in der Anhydroform XVII mit fünf abspaltbaren Acetylgruppen erhalten wurde; sie geht wie die Tetracetylverbindung beim Erhitzen in den braunen Tritanonäther über und gehört also der E. U.-Reihe an.

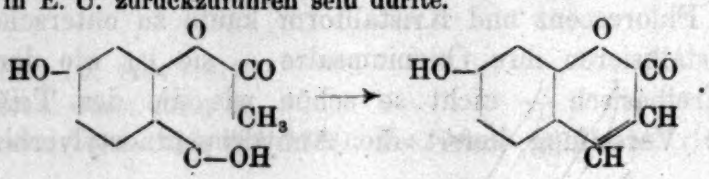
Die theoretisch höchst mögliche Zahl einführbarer Acetylgruppen beträgt für den Diäther acht. Diese Einführung gelingt unter gleichzeitiger Wasserstoffanlagerung, wenn man E. U. in Gegenwart von Zinkstaub mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht. Aber auch diese Acetylierung erfolgt unter Wasserabspaltung, und zwar wieder in einer neuen Art; der geringe Sauerstoffgehalt der Verbindung ist mit dem hohen Acetylgehalt nur zu vereinen, wenn dreimal zwischen den Acetylgruppen selbst Wasserabspaltung stattgefunden hat. XVIII. Es sind also nur mehr in einer Tritangruppe die Hydroxyle acetyliert, in den anderen drei sind Ätherester der β-Oxycrotonsäure gebildet worden.

Bei der Verseifung zerfällt diese Säure ähnlich wie bei der Acetessigesterspaltung wieder in je zwei Moleküle Essigsäure; man erhält bei der Acetylbestimmung die acht Molekülen Essigsäure entsprechende Zahl. Der Körper entwickelt beim trocknen Erhitzen einen starken aromatischen spiräenartigen Geruch; ein Übergang des Esters in einen kumarinartigen Körper ist gut denkbar:



Leider gelang es noch nicht, den Träger des Geruchs in genügender Menge darzustellen.[1])

[1]) Auch bei der Darstellung des Triäthers wird ein kumarinartiger Geruch bemerkbar, der auf eine ähnliche Ringbildung aus der Acetylgruppe in E. U. zurückzuführen sein dürfte.

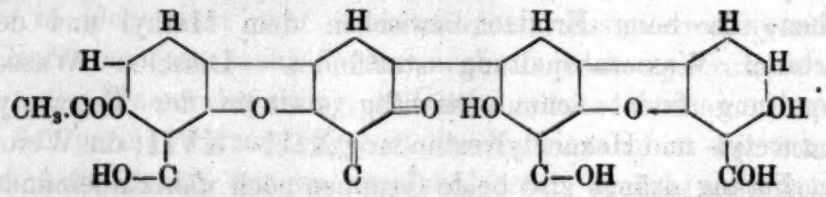


2. Über Raumverhältnisse in den m-Tetratritanoläthern.

Aus den bis jetzt mitgeteilten Tatsachen lassen sich bereits einige Schlüsse auf die räumlichen Verhältnisse in den Molekülen ziehen. In dem Diäther II muß eine Hydroxylgruppe eine andere Stellung einnehmen, als die sieben anderen, da durch kochenden Eisessig nur eine einzige Hydroxylgruppe acetyliert wird. In dieser Acetylverbindung E. U. muß das Methyl der Essigsäure dem benachbarten 7 Carbinol nahe stehen, da beim Erhitzen zwischen dem Methyl und dem Carbinol Wasserabspaltung stattfindet. Dieselbe Wasserabspaltung findet schon freiwillig statt in der Tetracetyl-, Pentacetyl- und Hexacetylverbindung XIII—XVII; die Weiteracetylierung drängt also beide Gruppen noch näher aneinander. In der Tetracetylverbindung ist die Nachbarschaft von Acetyl und Carbinol viermal, in der Hexacetylverbindung zweimal gegeben; trotzdem findet die Wasserabspaltung nur einmal statt; auch das spricht für eine asymmetrische Lage der einen Tritangruppe in E. U.

Dem einen besonders leicht acetylierbaren Hydroxyl steht in der Anhydrohexacetylverbindung die freie achte Hydroxylgruppe gegenüber, die mit Essigsäureanhydrid nicht mehr in Reaktion gebracht werden kann. Dieses zweite ausgezeichnete Hydroxyl kann nur eine der beiden Phenolhydroxyle 6_{II} oder 2_{III} sein; denn da die Ausbeute an der Pentacetylverbindung um so geringer wird, je länger man auf E. U. Essigsäureanhydrid einwirken läßt, und die Ausbeute an der Hexacetylverbindung um so höher, kann die Hexacetylverbindung nur durch Weiteracetylierung der Pentacetylverbindung entstanden sein. In der Pentacetylverbindung besteht aber zwischen 6_{II} und 2_{III} Ätherbindung, infolgedessen müssen die fünf Acetylgruppen auf die anderen Hxdroxyle verteilt sein, und die Weiteracetylierung kann nur erfolgen, indem die 6_{II} 2_{III}-Ätherbindung gesprengt wird; dabei kann nur eine der beiden genannten Hydroxylgruppen frei werden. Die schwierige Acetylierbarkeit dieses Hydroxyls wird auf räumliche Nähe der beiden Resorcinreste II und III zurückzuführen sein; auf letztere deutet ja auch die leichte Ätherbildung.

Diese Verhältnisse gestatten nun wieder einen Schluß auf die Konstitution von E. U. E. U. ist an sich zu der Ätherbindung zwischen 6_{II} und 2_{III} nicht fähig; erst durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieselbe herbeigeführt. Dabei wird die Acetylgruppe entfernt; aber das Acetyl kann nicht das Hindernis bilden, da es in der Pentacetylverbindung noch vorhanden ist. Man könnte den Grund in einer chinoïden Konstitution von II oder III suchen; aber eine solche Konstitution ist kaum denkbar, da E. U. sonst nicht Alkalisalze mit drei Atomen Metall bilden könnte:



Dann bleibt aber für E. U. nur die Formel III übrig mit der Anhydridbindung zwischen 7_{II} und 7_{III} und der merkwürdigen Schlußfolgerung, daß eine solche Sauerstoffbrücke die o-ständigen Hydroxyle einander nicht nähert, sondern auseinander hält.

Eine vollkommene Änderung der räumlichen Verteilung tritt ein, wenn E. U. mit Mineralsäuren behandelt wird. Die Säure sprengt zunächst wahrscheinlich unter Oxoniumsalzbildung (vergl. Abschn. 5) die beiden Ätherbindungen zwischen I, II und III, IV. Dadurch werden nun offenbar I und IV einander genähert; es kommt zur Anhydridbindung zwischen 7_I und 7_{IV}, und die Anhydridbindung zwischen 7_{II} und 7_{III} wird unter chinoïder Umlagerung auseinander gerissen. Die Anhydridbindung des entstandenen roten Tritanonäthers wird zwar wie die von E. U. durch alkoholisches Kali gesprengt, die entstehende Tritanolverbindung IX ist aber einer Ätherbildung zwischen II und III nicht mehr fähig; die Gruppen II und III müssen sich also voneinander entfernt haben. Der Annäherung der Carbinole 7_I und 7_{IV} stehen in E. U. und im braunen Tritanonäther die Acetoxygruppe, bezw. die Laktongruppe im Wege; beide werden beim Übergang in den roten Tritanonäther abgespalten; die Acetoxygruppe beim kurzen Schütteln mit kalter Essigsäureanhydrid-Schwefelsäuremischung, die Laktongruppe beim Erwärmen mit Natriumacetat und

Essigsäureanhydrid. Man hat dabei das merkwürdige Schauspiel, Acetylierungsmittel entacetylierend wirken zu sehen.

Durch diese Umlagerung sind nun die Rollen der freien Phenolhydroxyle vertauscht worden; I und IV sind schwer acetylierbar geworden, II und III leichter. Der rote Tritanonäther gibt bei der Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäure eine Diacetylverbindung von der Formel XII d. Ähnlich wie in der E. U.-Reihe je ein Carbinol und eine Acetoxygruppe einander genähert sind, sind es hier je zwei; die Diacetylverbindung d geht leicht in die zweifache Anhydroverbindung XIX über, die mit alkoholischer Kalilauge keine Essigsäure mehr abspaltet. Die zu dem Lakton gehörige freie Säure wurde ebenfalls aufgefunden. XX.

Neben der farblosen Verbindung wird dabei auch eine gefärbte Tetracetylverbindung von der Zusammensetzung $C_{84}H_{56}O_{11}$ erhalten, in der ebenfalls zwischen zwei Acetoxy- und Carbinolgruppen Wasserabspaltung stattgefunden hat. Nimmt man an, die Weiteracetylierung sei erfolgt, indem zunächst, wie bei der Bildung der Anhydropentacetylverbindung aus E. U. die Brücke zwischen 7_{II} und 7_{III} in E. U. gesprengt und dadurch der Zusammenschluß der Ätherbindung zwischen 2_{II} und 6_{III} ermöglicht wurde, hier die Anhydridbindung zwischen 7_{I} und 7_{IV} auseinanderging und nun die entsprechende Ätherbindung zwischen 2_{I} und 6_{IV} erfolgte, so hat man vollkommene Ähnlichkeit zwischen der Bildung dieses rein blauen Tetracetyltriäthers und der Bildung des gelben Pentacetyltriäthers.

Wenn der gelbe Triäther mit der unsymmetrischen Lage der Tritangruppen räumlich an dem einen Endpunkt der Reihe steht — größtmögliche Annäherung von II und III — die blaue Acetylverbindung mit der offenbar symmetrischen Lage am anderen Endpunkt — größtmögliche Annäherung von I und IV —, so liegt der rote Tritanonäther, der weder zur Ätherbildung in der einen, noch in der anderen Richtung befähigt ist, in der Mitte. Zwischen ihm und dem gelben Triäther stehen alle bis jetzt erwähnten Verbindungen, mit Ausnahme der Diacetylverbiudung XII d und ihrer Dianhydroform XIX. Diese Diacetylverbindung d steht der blauen Verbindung näher, als der rote Tritanonäther; sie läßt sich

nicht mehr in denselben zurückführen und ist auch keine Base mehr; der Triäther und seine Acetylverbindung sind dreibasisch, der rote Tritanonäther zweibasisch, die blaue Acetylverbindung ist keine Base mehr. Zwischen der nichtbasischen d-Diacetylverbindung und dem Tritanonäther stehen nun, dem Tritanonäther näher, drei isomere Diacetylverbindungen, XII α, β und γ, die beim Erhitzen in den roten Tritanonäther zurückgehen und mit Säuren die zweibasischen Salze des roten Tritanonäthers liefern. Ihre Zwischenstellung äußert sich auch darin, daß sie, obwohl sie zweimal benachbarte Acetyl- und Carbinolgruppen besitzen, kein Wasser abspalten, während in der E. U.-Reihe, wie erwähnt, einmal, in der blauen Reihe bei ähnlicher Lagerung zweimal Wasser abgespalten wird. Wie schon erwähnt, erhält man die Diacetylverbindung XII neben der Tetracetylverbindung XIII, wenn man E. U. mit Essigsäureanhydrid und etwas starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt.

Die Erkennung dieser Isomeren war anfangs sehr erschwert durch die äußerst verwirrende Rolle, welche die sonst unschuldigsten Lösungsmittel bei ihrer Bildung spielen. Je nach dem Lösungsmittel, mit dem man das Roherzeugnis behandelt, erhält man verschiedene Körper, die zunächst zu der Vermutung Anlaß gaben, es liege in dem Roherzeugnis ein Gemenge von Körpern vor, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol, Alkohol usw. getrennt würden. Allmählich klärten sich die Beziehungen auf.

In dem Roherzeugnis liegt ein Gemenge von nur zwei Körpern vor, der erwähnten Tetracetylverbindung XIII und der Diacetylverbindnng XII $C_{80}H_{58}O_{12}$. Diese Diacetylverbindung gibt mit kaltem Benzol und Essigester schön kristallisierende Verbindungen, die auf dem Wasserbad die Lösungsmittel verlieren und die reine Diacetylverbindung α-$C_{80}H_{56}O_{11}$ zurücklassen. Durch Kochen mit Äther wird die offene Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ ebenfalls in das Anhydrid, die Diacetylverbindung α übergeführt. Die Diacetylverbindung α selbst sowie ihre offenen Formen unterscheiden sich von den übrigen durch ihren leichten Übergang in den roten Tritanonäther, der schon bei längerm Erhitzen auf 120°—130° erfolgt. Bei raschem Erhitzen schmilzt die α-Verbindung und ihre offene

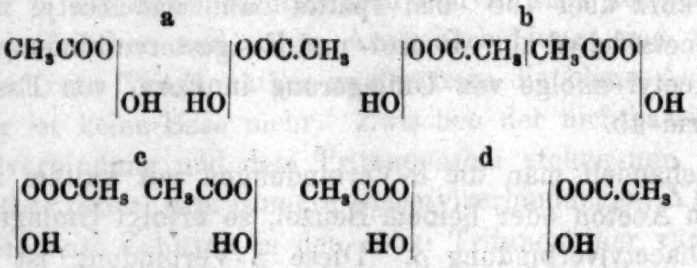
Form kurz über 150° und spaltet dann das Acetyl in Form von Acetaldehyd ab. Benzol- und Essigesterverbindung spalten das Acetyl infolge von Umlagerung in Form von Essigsäureanhydrid ab.

Behandelt man die α-Verbindungen mit kaltem Alkohol, heißem Aceton oder heißem Benzol, so erfolgt Umlagerung zu der Diacetylverbindung β. Diese β-Verbindung ist gekennzeichnet durch ihre auffallend beständige Benzolverbindung, und durch ihre in großen Rhomboedern kristallisierende Acetonverbindung. Letztere verliert ihr Aceton auf dem Wasserbad und gestattet dadurch die Gewinnung der reinen Diacetylverbindung β, die bei 208° schmilzt und gegen 230°—240° die Acetyle in Form von Essigsäureanhydrid abgibt.

Durch Kochen mit Alkohol gehen sämtliche Verbindungen in die Alkoholverbindung der Diacetylverbindung γ über. Die reine Diacetylverbindung γ schmilzt unscharf zwischen 120° und 130°, gibt aber das Acetyl erst gegen 240° in Form von Essigsäureanhydrid ab. Sie ist gekennzeichnet durch ihre Methyl- und Äthylalkoholverbindung, durch die in Blättchen kristallisierende Acetonverbindung und die zwölfseitigen Doppelpyramiden, in denen ihre Essigesterverbindung kristallisiert.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht, lagern sich die Verbindungen um zu der schon beschriebenen Diacetylverbindung δ, die ebenso wie die ihr verwandte blaue Tetracetylverbindung bei starkem Erhitzen das Acetyl in Form von Essigsäure abspaltet; beide nähern sich darin wieder der Acetylverbindung des Triäthers, die sich beim Erhitzen ebenso verhält.

Das verschiedene Verhalten der Acetylreste einerseits, der 7 Karbinole andererseits in den vier Isomeren läßt den Grund der Isomerie in einer räumlich verschiedenen Lage dieser Gruppen zueinander vermuten. Nimmt man das Zusammenwirken von zwei Hydroxylen und zwei Acetoxygruppen an, so sind vier verschiedene symmetrische Lagen möglich; eine asymmetrische Lagerung ist von vornherein unwahrscheinlich, weil sich dann eine Resorcingruppe allein umlagern müßte, was bei dem vielfach verbundenen System kaum eintreten dürfte.



In b und d sind die Acetylgruppen benachbart, in a und d voneinander entfernt. Die Abspaltung von Essigsäureanhydrid spricht von Nachbarschaft, die Abspaltung von Acetaldehyd und Essigsäure für Einzelstand der Acetoxygruppen; die b- und c-Stellung wird daher der β- und γ-, die a- und d-Stellung der α- und δ-Verbindung zuzuschreiben sein.

In der δ-Verbindung wurde schon früher aus andern Gründen eine Annäherung der I. und IV. und eine Entfernung der II. und III. Tritangruppen, welch letztere die Acetyle tragen, angenommen; damit steht die d-Stellung in Einklang. In der δ-Verbindung müssen Acetyl- und Hydroxylgruppen einander nahe stehen, da die Methyle der Acetylgruppen mit den Hydroxylen leicht unter Wasserabspaltung aufeinander reagieren. Auch diesem Umstand trägt die Stellung d Rechnung, die demgemäß für die δ-Verbindung gewählt werden muß; dann kommt die Stellung a der α-Verbindung zu.

b und c unterscheiden sich durch die Stellung der Hydroxylgruppen voneinander; in c sind dieselben benachbart; in b nicht. Stellung c muß infolgedessen leichter zu Wasserabspaltung führen als b. Die Diacetylverbindung γ sowie ihre Acetonverbindung sind einfache Anhydride wie die andern Diacetylverbindungen; ihre Äthyl- und Methylalkohol- und Essigesterverbindung sind aber zweifache Anhydride; hier hat also tatsächlich Wasserabspaltung zwischen den beiden noch freien Hydroxylen stattgefunden[1]); der γ-Acetylverbindung ist also Stellung c, der β-Verbindung Stellung b zuzuerteilen.

In bezug auf ihre räumliche Lagerung lassen sich dann die dargestellten Verbindungen in folgende Reihe einordnen:

---

[1]) Die entsprechende Wasserabspaltung bei a, das die gleiche Hydroxylstellung besitzt, ist nicht durchführbar, weil die Diacetylverbindung α beim Erwärmen mit höher siedenden Lösungsmitteln umgelagert wird.

Triäther VII, VIII; Pentacetylverbindung XV, XVI; E. U. III; Tetracetylverbindung XIII, XIV; Hexacetylverbindung XVII; brauner Tritanonäther V; roter Tritanonäther IX, X; Diacetylverbindung XII a, b, c, d; XIX, XX; blaue Tetracetylverbindung XXI.

Die reduzierten Verbindungen I, VI, XI und XVIII dürften räumlich dem blauen Ende nahestehen, da sie keine Oxoniumsalze mehr bilden.

Der Diäther II ist noch nicht näher untersucht.

3. Zur Frage der Kristalllösungsmittel und der Anlagerungsvalenzen.

Die Verbindungen, welche die isomeren Diacetylverbindungen mit den verschiedenen Lösungsmitteln bilden, konnten zur Trennung dieser Isomeren benutzt werden. Auch sonst sind diese Verbindungen bemerkenswert. Zunächst wegen ihrer verschiedenen und zum Teil außergewöhnlichen Beständigkeit. Die Benzolverbindung α verliert ihr Benzol auf dem Wasserbad, während die Diacetylverbindung β mit drei Molekülen Benzol kristallisiert, von denen ein Molekül auf dem Wasserbad beliebig lang haften bleibt; selbst nach achtstündigem Erhitzen auf 120°—130° ist ein Verlust von Benzol durch die Analyse kaum nachweisbar. Die α-Essigesterverbindung ist auf dem Wasserbad nicht beständig; dagegen gibt die γ-Essigesterverbindung den Essigester erst bei 180°—190° ab. Die Äthylalkoholverbindung der γ-Acetylverbindung besitzt einen scharfen Schmelzpunkt und verliert den Alkohol erst gegen 180°—190°. Man könnte an einen Alkoholäther denken — eine leichte Ätherifizierung des Tritanolhydroxyls ist ja wiederholt angenommen worden —, wenn nicht die Essigesterverbindung ebenso zusammengesetzt wäre und ebenfalls einen scharfen Schmelzpunkt hätte; auch lassen sich Alkohol, Essigester und Aceton beliebig gegeneinander austauschen. Die Äther- und Acetonkristalle geben durchwegs das Lösungsmittel bei Wasserbadwärme ab.

Merkwürdig ist ferner die verschiedene Verwandtschaft der einzelnen Isomeren gegen die Lösungsmittel. α- und β-Ver-

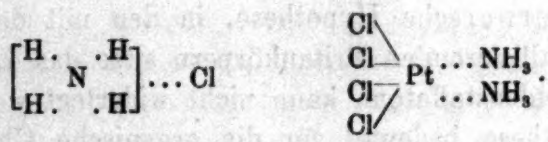
bindung kristallisieren mit Benzol, nicht mit Alkohol; die γ-Verbindung kristallisiert mit Alkohol, nicht mit Benzol. α- und γ-Verbindung kristallisieren mit Essigester, die β-Verbindung nicht. β- und γ-Verbindung kristallisieren mit Aceton, die α-Verbindung nicht.

Endlich ist noch die chemische Wirkung der Lösungsmittel auffallend. Warmer Äther führt die offene α-Verbindung, $C_{80}H_{58}O_{12}$, die trocken auf 100° erhitzt sich nicht verändert, in die Anhydridform $C_{80}H_{56}O_{11}$ über; kaltes Benzol und kalter Essigester spalten die Anhydridbindung wieder auf. Essigester, Äthyl- und Methylalkohol führen die γ-Verbindung, die noch zwei freie Karbinole besitzt, in das zweifache Anhydrid ohne freie Karbinole über; vertreibt man das Lösungsmittel durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, so wird wieder Wasser aufgenommen und die γ-Verbindung zurückgebildet. Ebenso verdrängt Aceton den Essigester und den Alkohol unter gleichzeitiger Aufspaltung der zweiten Anhydridbindung. Die α-Verbindung wird durch heißes Benzol und Aceton zur β-Verbindung umgelagert, α- und β-Verbindung durch heißen Äthyl- und Methylalkohol zur γ-Verbindung. Keines der Lösungsmittel vermag eine Umlagerung in umgekehrter Richtung zu bewirken.

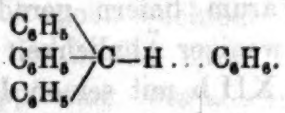
A. Werner[1]) hat zur Erklärung anorganischer Anlagerungsverbindungen die Hypothese von der Restaffinität und den Nebenvalenzen aufgestellt. Die Wernerschen Nebenvalenzen zerfallen in zwei Arten: in Summennebenvalenzen und in Einzelnebenvalenzen. In den Ammoniumsalzen z. B. ist nach Werner das fünfte Atom durch eine Nebenvalenz gebunden, die sich aus der Summe ungesättigter Affinitätsbeträge der einzelnen Atome des Komplexes NH_4 zusammensetzt. Dagegen sind in der Platinammoniakverbindung $PtCl_4(NH_3)_2$ die beiden Ammoniake nicht durch eine Summe ungesättigter Affinitätsreste des Komplexes $[PtCl_4]$, sondern durch zwei Einzelvalenzen, die vom Platinatom ausgehen, gebunden:

---

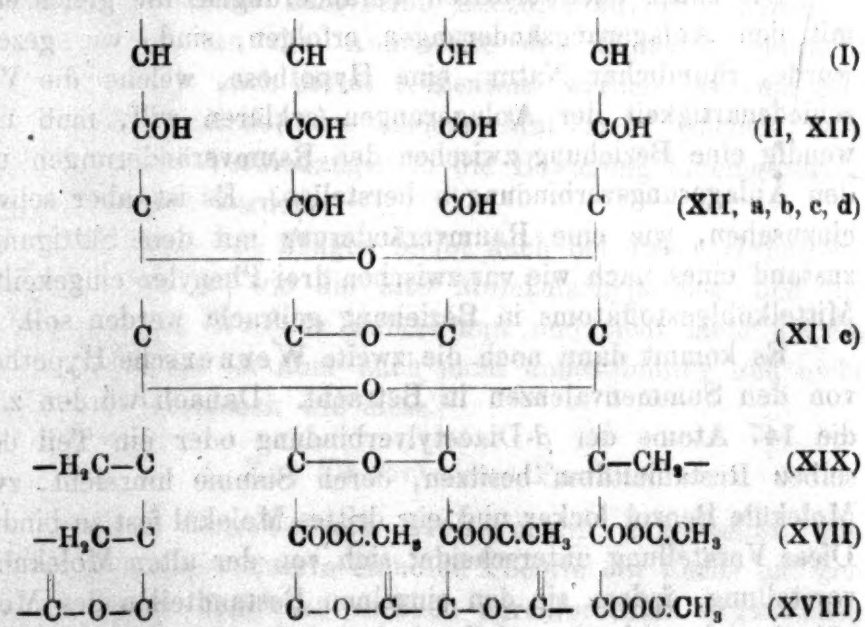
[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1905.



Neuerdings hat nun Werner die Theorie der Restaffinitäten auch auf das Tritangebiet ausgedehnt.[1]) Er nimmt an, im Tritan z. B. sei die Affinität des Mittelkohlenstoffatoms durch die drei Phenylgruppen so stark beansprucht, daß für die vierte Kohlenstoffvalenz nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht. Die Affinität des am Mittelkohlenstoff sitzenden Wasserstoffs wird infolgedessen nicht vollständig gesättigt, sondern geteilt; mit dem einen Teil haftet es am Kohlenstoffatom und mit dem anderen vermag es noch Gruppen, wie Benzol, zu binden. Es handelt sich hier also um eine vom Wasserstoffatom ausgehende Einzelvalenz:



In den m-Tetratritanoläthern, die Anlagerungsverbindungen liefern, sind die vierten Valenzen der Mittelkohlenstoffatome in folgender Weise gebunden:



[1]) Ber. **39**, 1278 (1906).

Die Wernersche Hypothese, in den mit dem Lösungsmittel kristallisierenden Tritankörpern sitze das Lösungsmittel am Mittelkohlenstoffatom, kann nicht widerlegt werden. Aber diese Hypothese bedeutet für die organische Chemie keinen Fortschritt gegenüber der alten Molekularhypothese, solange sie nicht mehr zu erklären vermag, als die Molekularhypothese, von der sie sich nachteilig durch die Teilung der Valenzen unterscheidet. Nun gibt aber die Nebenvalenzhypothese im vorliegenden Fall auch nicht den geringsten Anhaltspunkt für das verschiedenartige Verhalten der Mittelkohlenstoffatome und der ganzen Komplexe gegen Lösungsmittel, das eingangs beschrieben wurde. Warum bilden ferner die Körper mit den vier Mittelkohlenstoffatomen fast stets nur mit einem Molekül Kristalllösungsmittel beständige Verbindungen, und nur in einem einzigen Fall (XII d), und warum gerade in diesem einen mit zwei? Warum liefern gerade die Körper I und XII b, die sehr viel weniger Ähnlichkeit miteinander besitzen, als z. B. der Körper XII b mit seinen Isomeren, mit Benzol besonders beständige Verbindungen? Warum verschwindet mit Eintritt der Farbe sofort die Nebenvalenz am Mittelkohlenstoffatom? usw. usw.

Die einzig nachweisbaren Veränderungen, die gleichzeitig mit den Anlagerungsänderungen erfolgen, sind, wie gezeigt wurde, räumlicher Natur; eine Hypothese, welche die Verschiedenartigkeit der Anlagerungen erklären will, muß notwendig eine Beziehung zwischen den Raumveränderungen und den Anlagerungsverbindungen herstellen. Es ist aber schwer einzusehen, wie eine Raumveränderung mit dem Sättigungszustand eines nach wie vor zwischen drei Phenylen eingekeilten Mittelkohlenstoffatoms in Beziehung gebracht werden soll.

Es kommt dann noch die zweite Wernersche Hypothese von den Summenvalenzen in Betracht. Danach würden z. B. die 147 Atome der β-Diacetylverbindung oder ein Teil derselben Restaffinitäten besitzen, deren Summe hinreicht, zwei Moleküle Benzol locker und ein drittes Molekül fest zu binden. Diese Vorstellung unterscheidet sich von der alten Molekularvorstellung, indem sie den einzelnen Bestandteilen des Moleküls Anziehungskraft verleiht, während die Molekularhypothese die Moleküle als körperliches Ganzes wirken läßt.

Die auffallende Größe der beschriebenen Moleküle ladet dazu ein, sie mit der ebenso auffallenden Beständigkeit ihrer Anlagerungsverbindungen in Zusammenhang zu bringen. Denkt man sich in einem so großen Molekül die Gruppen um einen Mittelpunkt gelagert und die einzelnen Atomgruppen in wirbelnder Bewegung, so wird, wenn eine Anzahl dieser Gruppen sich in gleichgerichteter Wirbelbewegung gegen den Mittelpunkt hin sich befindet, der ganze Komplex auf Gruppen mit ähnlich gestimmter Bewegung eine gewisse Anziehungskraft auszuüben vermögen. Die Anziehungskraft wird umso größer sein, je größer die Anzahl der gegen den Mittelpunkt zu gravitierenden Gruppen ist. Daher wird bei Kohlenstoffverbindungen die Fähigkeit, andere Moleküle anzuziehen, erstens mit der Anzahl der Gruppen um einen Mittelpunkt herum, zweitens mit der Masse der Gruppen, und drittens mit der Dichtigkeit der Gruppen wachsen. Die große Anzahl und Masse der Gruppen ist in den zwölf Phenylen gegeben, die Dichtigkeit der Gruppierung ebenfalls in den Phenylen, deren ringförmige Kohlenstoffverkettung ein Ausweichen von dem Mittelpunkt weg in den Raum, wie es bei offenen Ketten möglich wäre, verhindert. Durch die räumliche Umlagerung im Molekül werden bald reine Benzolseiten, bald hydroxylhaltige Seiten an die Außenseite des Moleküls gebracht werden, und je nach dieser Außenseite werden das eine Mal mehr benzolähnliche, das andere Mal mehr phenol- oder alkoholähnliche Verbindungen in die Bewegung hineingezogen, d. h. angelagert werden.

Eine Reihe von Fragen bleibt auch bei dieser Hypothese ungelöst. Sie ist wie die alte Molekularhypothese und die Hypothese von Werner unbestimmt und nicht mehr als ein Tastversuch; sie ist aber auch nicht unbestimmter und nicht mehr ein Tastversuch wie diese.

4. Zur Theorie der Farbe.

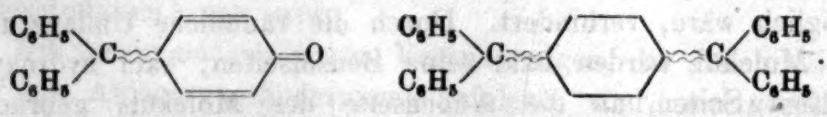
Die von Graebe und Liebermann aufgestellte, von Nietzki verallgemeinerte chinoïde Theorie der Farbe hat sich auf die größte Zahl der wirklich durchforschten organischen Farbstoffe anwenden lassen, und damit die wichtigste Prüfung, der eine Theorie unterworfen werden kann, bestanden. Einige

vorwiegend in neuerer Zeit gefundene Ausnahmen haben dazu geführt, die Allgemeingültigkeit der chinoïden Theorie anzuzweifeln.[1])

Die bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin entstehenden Farbstoffe und ihre farbigen Abkömmlinge lassen sich zum Teil ohne Schwierigkeit der chinoïden Theorie einordnen; so entsprechen z. B. der braune und der rote Tri-

---

[1]) A. v. Baeyer hat vor kurzem eine neue Theorie der Farbe aufgestellt. Danach beruht die Farbe verschiedener Tritanabkömmlinge auf einer eigenartigen, vom Mittelkohlenstoffatom ausgehenden „Carbonium"-valenz [Ber. 38, 569 (1905)], und zwar erkennt man das Vorhandensein dieser Valenz — an der Farbe. A. v. Baeyer teilt zwar zunächst der Carboniumvalenz noch eine zweite Eigenschaft zu, die Ionisierbarkeit. Aber es ist dies wieder eine besondere Ionisierbarkeit, die nur dann da ist, wenn der Körper in diesem Zustand — farbig ist; es ist also auch hier die Farbe die Erklärung für die Theorie. Übrigens erklärt A. v. Baeyer die Farbe des Tritanons (Diphenylchinomethan Bistrzycki, Fuchson A. v. Baeyer) ebenfalls mit einer zweifachen Carboniumvalenz, die des Tetraphenyl-p-xylylens sogar mit einer vierfachen: Valenzen, die doch wohl kaum als ionisierbar angesprochen werden können.



Neuerdings (Nürnberger Vortrag, Ztschr. f. angew. Chem. 19, 1289 (1906) sucht A. v. Baeyer den Grund der Färbung der halochromen Tritanolverbindungen „in der Anhäufung von Benzolkernen im Triphenylcarbinol", und nennt das eine Theorie. Was A. v. Baeyer damit meint, ist um so unklarer, als er den Ausdruck Halochromie zunächst für Salze des Dibenzalacetons erfunden hat, in dem von einer Anhäufung von Benzolkernen keine Rede sein kann, und als ja sämtliche farblose Tritanabkömmlinge dieselbe Anhäufung von Benzolkernen zeigen.

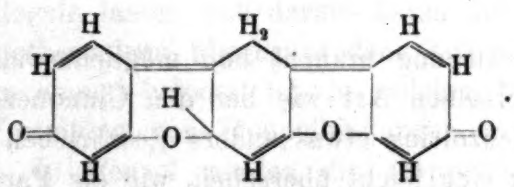
Bei dieser Gelegenheit sei auf die „Halochromie" der Diacetylverbindungen XII a, b und c hingewiesen. Die weißen Diacetylverbindungen gehen, mit kalter Mineralsäure übergossen, sofort in die tiefvioletten Salze des roten Tritanonäthers über. Ein Vergleich der beiden Formeln XII und X zeigt, wie verwickelt ein derartiger Vorgang sein kann; es findet gleichzeitig Abspaltung des angelagerten Lösungsmittels, zweier Acetylgruppen und dreier Moleküle Wasser statt, und zwei Phenyle lagern sich chinoïd um.

$$C_{30}H_{28}O_{12}.C_6H_6 + 2HCl = C_{76}H_{48}O_7.2HCl + C_6H_6 + 2CH_3COOH + H_2O.$$

Mit einer basischen Eigenschaft des Mittelkohlenstoffatoms hat diese Halochromie nichts zu tun.

tanonäther ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gegen Alkalien nach und in der Anzahl der bei der Reduktion angelagerten Wasserstoffatome chinoïden Konstitutionen, wie sie in den Formeln V und X zum Ausdruck gebracht sind. Bei E. U. aber ist eine chinoïde Deutung, wie S. 354 gezeigt wurde, sehr unwahrscheinlich, und bei dem Triäther VII und seiner Pentacetylverbindung XVI, sowie bei der Tetracetylverbindung XXI ist sie ausgeschlossen; die Zusammensetzung dieser Körper läßt sich mit einer chinoïden Konstitution schlechterdings nicht vereinigen.

Es besteht hier eine ganz ähnliche Schwierigkeit, wie bei den Kondensationserzeugnissen des Resorcins selbst; bei dem Di-, Tri- und Tetraresorcin, bei denen nur eine chinoïde Formulierung folgender, sehr unwahrscheinlicher Art möglich ist:



Aber selbst eine solche Möglichkeit ist in der Anhydropentacetylverbindung XVI nicht mehr gegeben.

Die Frage nach der Ursache der Farbe dieser Körper legt zunächst eine andere Frage nahe: was bedingt in den echten Chinonen die Farbe; was ist das Wesentliche an der Chinonstruktur? H. Kauffmann[1]) beantwortet diese Frage dahin: die Anhäufung der Doppelbindungen. Zweifellos spielen in den farbigen Körpern die Doppelbindungen eine ausschlaggebende Rolle; darauf haben auch schon Nietzki u. a. hingewiesen. Aber die Anhäufung der Doppelbindungen allein kann die Farbe noch nicht erzeugen; denn es gibt eine Reihe von aliphatischen wie aromatischen farblosen Körpern, die gleich viel und in gleicher Weise angeordnete Doppelbindungen besitzen wie farbige Stoffe. Wenn aber die bloße Aneinanderreihung der Doppelbindungen in bestimmter Folge noch nicht zur Farbbildung genügt, so bleibt nur noch ein dritter Einfluß

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Stuttgart 1904. Fr. Enke.

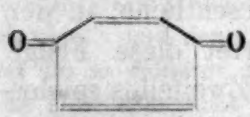
übrig: die räumliche Lage der Doppelbindungen zu einander; die Doppelbindungen müssen im Raum in einer ganz bestimmten Weise gelagert sein, um zur Farbe zu führen.

Die nächstliegende Annahme ist in den para-chinoïden Formeln bereits symbolisch ausgedrückt; in diesen Formeln liegen sämtliche Doppelbindungen parallel zu einander. Ein Körper besitzt dann Farbe, wenn mindestens drei, oder wie gewöhnlich in den Chinonen, vier Doppelbindungen parallel zueinander geschaltet sind.

Die meisten Farbstoffe gehören der aromatischen Reihe an. Der Grund ist einleuchtend; die Doppelbindungen werden sich nur unter einem gewissen Zwang parallel einstellen; dieser Zwang ist in der aromatischen Reihe und einigen ähnlichen Systemen in der ringförmigen Verkettung der Kohlenstoffatome gegeben, die eine freie Verteilung im Raum verhindern.

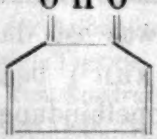
Diese Festlegung braucht nun möglicherweise nicht notwendig in derselben Art wie bei den Chinonen zu erfolgen. Wenn der Benzolring etwas anders geschrieben wird als gewöhnlich, läßt sich leicht übersehen, wie die Parallelschaltung der Doppelbindungen in III in ihrer Wirkung auf dasselbe hinauskommen muß, wie die chinoide Schaltung II und III; ein derartiger Körper III sollte ebenfalls Farbe besitzen.

I



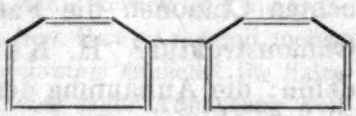
p-Chinon

O II O



o-Chinon.

III



An diese Hypothese schließen sich eine Reihe von Fragen an, die sich vorläufig noch nicht beantworten lassen: vor allem die Frage, unter welchen Umständen die Doppelbindungen in zwei irgendwie miteinander verbundenen Phenylen gerade diese Lage annehmen.

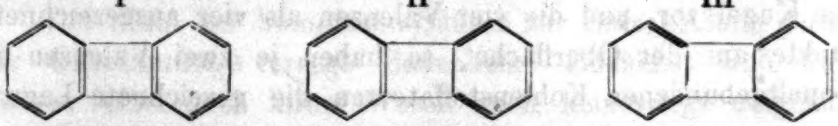
Wie schon die chemische Empfindlichkeit der Farbstoffe andeutet, entspricht die Lagerung in den Farbstoffmolekülen nicht dem günstigsten Gleichgewicht. Die Gruppen befinden sich in einer gewissen Spannung. Es ist daher von vornherein von der Diphenylbindung allein Farbe nicht zu erwarten; so-

lange die Phenylgruppen wie im Diphenyl selbst freie Beweglichkeit besitzen, werden sie die parallele Spannungslage freiwillig nicht einnehmen. Begünstigend wird eine zweite Bindung wirken, wie sie in den Biphenylenoxyden gegeben ist, zu denen auch die Resorcinäther und Tetratritanoläther gehören, hier ist die freie Beweglichkeit aufgehoben. Aber auch sie führt noch nicht zu Farbstoffen; das Biphenylenoxyd selbst ist farblos; und ebenso sind in den farblosen Tetratritanoläthern zwei Biphenylenoxydgruppen nicht verändert.

Die farblosen Tetratritanoläther lassen sich sämtlich ohne zweite Bindung zwischen II und III formulieren, während die farbigen Verbindungen mit Ausnahme von XXI entweder eine Äther- oder eine Anhydridbindung zwischen II und III besitzen. Darin liegt zwar ein wesentlicher Unterschied zwischen den farbigen und den farblosen Körpern dieser Reihe, aber allgemeine Regeln lassen sich daraus kaum ableiten.

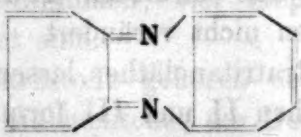
Die Hypothese kann überhaupt dann erst zu einer Theorie werden, wenn einmal bekannt ist, in welcher Weise Substituenten die Verteilung von Doppelbindungen in Ringsystemen beeinflussen. In Benzol werden die Doppelbindungen meist als oscillierend angenommen. Es ist aber fraglich, ob diese Beweglichkeit auch noch statt hat, wenn gebundene Systeme vorliegen; möglicherweise sind I, II und III verschieden:

I II III

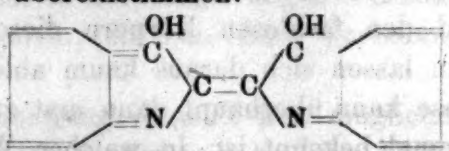


Körper dieser Art sind meines Wissens nicht bekannt; es müßte dann aber auch vom Naphtalin zwei, vom Anthracen drei Isomere geben. Diese Isomere sind noch nicht entdeckt; es ist ja wohl auch anzunehmen, daß eine dieser Lagen besonders begünstigt ist; vermutlich ist auch noch nicht nach diesen Isomeren gesucht worden. Die Forschungen Erlenmeyer jun.'s über die Zimtsäuren öffnen vielen neuen Möglichkeiten die Tür. Die Hypothese von den parallelen Doppelbindungen setzt, wie ersichtlich, die feste Lage der Doppelbindungen voraus. In den nicht chinoiden gelben Tetratritanoläthern deutet die schon erwähnte zweite Mittelbindung auf die Phenylgruppen II und III als Träger der Farbe hin. In diesen Äthern wären

dann also nur vier Doppelbindungen als parallel anzusprechen. Die auffallende Farbvertiefung in der blauen Tetraacetylverbindung XXI wäre dann vielleicht dahin zu deuten, daß dort die neue Ätherbindung zu einer Parallelschaltung von sechs oder acht Doppelbindungen geführt hat. Sie käme dann in eine Reihe mit andern blauen Farbstoffen, die sich ebenfalls mit mehr als vier Parallelbindungen formulieren lassen, z. B. den blauen Safraninen und Indazinen:

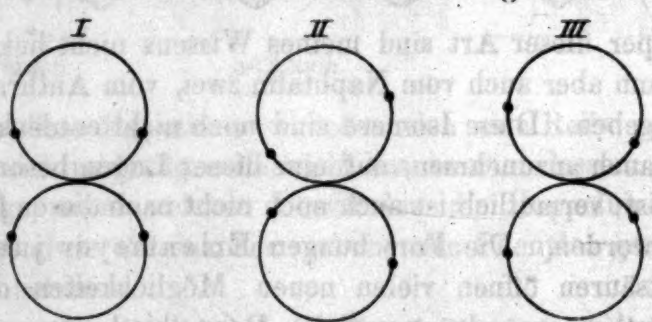


Die tiefblaue Farbe des Indigblaus würde nach der Hypothese besser als mit der jetzt angenommenen mit einer o-chinoiden Formel übereinstimmen:



Ein näheres Eingehen hierauf, sowie auf andere Farbstoffe verbietet indes der Raum; die Anwendung der Hypothese ergibt sich von selbst.

Erwähnt sei kurz noch die Möglichkeit, die Hypothese mit der physikalischen Erscheinung der Farbe in Zusammenhang zu bringen. Stellt man sich das Kohlenstoffatom als eine Kugel vor, und die vier Valenzen als vier ausgezeichnete Punkte auf der Oberfläche, so haben je zwei Valenzen in doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen die gezeichnete Lage.[1])



In dieser Lage werden die Valenzen nicht starr einander gegenüber stehen, sondern die Atome werden Schwingungen ausführen, die bald die einen, bald die andern Valenzen ein-

[1]) Viktor Meyer u. Jakobson, Lehrbuch, Bd. I, S. 435 (1893).

ander nähern II und III. Sind nun in einem Molekül die Doppelbindungen unregelmäßig verteilt, so werden im ganzen Molekül ungeordnete Bewegungsverhältnisse herrschen, die nicht zu einheitlichen Erscheinungen führen. Stehen aber eine Reihe von Doppelbindungen parallel zueinander, so kann sich zwischen den Schwingungen Übereinstimmung einstellen, die Schwingungen werden gleichförmig rhytmisch und vermögen auf äußere Einflüsse, auf die sie irgendwie abgestimmt sind, anzusprechen.

5. Zur Frage der Oxoniumsalze.

Die Arbeiten über die salzartigen Säureverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Körper sind bald, nachdem sie durch die Theorie Collies und Tickles und die Auseinandersetzungen Kehrmanns über die Natur der Azoxonium- und der Azthioniumsalze belangreich geworden waren, durch A. v. Baeyer und V. Villiger[1]) um drei vermehrt worden. v. Baeyer und Villiger haben alle möglichen Klassen von sauerstoffhaltigen Körpern mit Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Kobalticyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Platinchloridwasserstoffsäure behandelt, die damit entstehenden Niederschläge für Oxoniumsalze erklärt und sind so zum Schluß gelangt, der Sauerstoff vermöge überhaupt in allen organischen Verbindungen basisch und vierwertig zu wirken. Damit versinkt die Frage ins Bodenlose.

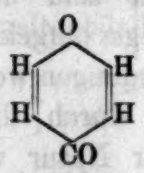
Die Wahl der komplexen Säuren zur Entscheidung gerade der Oxoniumfrage erregt Bedenken. Zunächst sind diese Säuren selbst noch ihrem Wesen nach keineswegs aufgeklärt und schon deshalb zur Aufklärung anderer Verbindungen wenig geeignet. Ferner ist es gerade bei Fällungen durch diese Säuren zweifelhaft, ob Verbindungen salzartiger Natur vorliegen; man kann kaum eine organische Lösung herstellen, aus der nicht z. B. Phosphorwolframsäure irgend etwas ausfällt. Mit weit größerem Recht könnte man in verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Phenolen ein Wasserstoffatom für zweiwertig und basisch erklären, weil sie mit Pikrinsäure kristallisierende Verbindungen geben. Und endlich weiß man, selbst wenn man die salzartige Natur der gefällten Verbindungen voraussetzt, bei diesen Säuren noch nicht, ob ein Salz des behandelten

[1]) Ber. 34, 2679, 3612 (1901); Ber. 35, 1189 (1902).

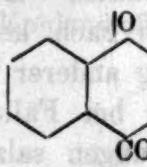
Körpers oder ob eines neuen, durch Nebenwirkung (Oxydation z. B.) erzeugten Körpers vorliegt.

Die Frage der Oxoniumsalze ist nicht deshalb belangreich, weil organische Körper mit komplexen Säuren Verbindungen einzugehen vermögen, sondern weil ganz bestimmte Klassen von Stoffen mit Mineralsäuren glatt zu schön kristallisierenden und verhältnismäßig beständigen Verbindungen zusammentreten, die sich wie Salze schwacher Basen verhalten. Das zunächst zu lösende Problem ist, welches Atom in diesen Körpern hält die Säure fest, und das zweite, welchen Umständen ist es zuzuschreiben, daß gerade in diesen Körpern Atomgruppen, die sich in andern Verbindungen gegen Säuren gleichgültig verhalten, gegen Säuren Verwandtschaft zeigen.

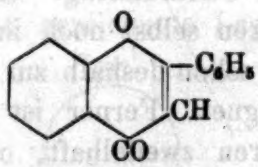
Die klassischen und für die Forschung wichtigsten Oxoniumbasen gehören Verbindungen an, die den Pyronring besitzen, das Dimethylpyron an der Spitze. Ist der Pyronring auf einer Seite mit einem Benzolring zusammengefügt, so erhält man das Chromon, ist er es auf zwei Seiten, das Xanthon. Von dem Chromon leiten sich die Benzopyranole Bülows und die Flavonabkömmlinge Kostaneckis ab; zu letzterem gehört auch die Quercetingruppe, deren Salze A. G. Perkin dargestellt hat. An die Xanthone schließen sich die Fluorane an und die verschiedenen Kombinationen der Xanthone und Fluorangruppen mit weiteren Phenylringen, die zu Naphtalin- und Anthracenabkömmlingen führen.



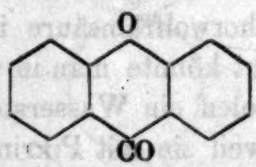
Pyron



Chromon[1])

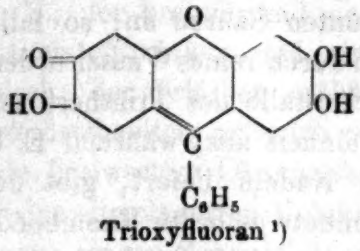


Flavon[1])

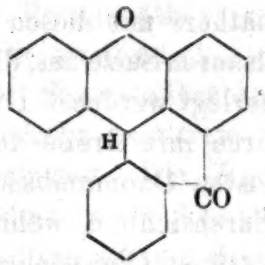


Xanthon

[1]) v. Kostanecki, Ber. 26, 2901 (1893); v. Kostanecki und Tambor, Ber. 28, 2302 (1895); Bülow und Wagner, Ber. 34, 1189 (1901).



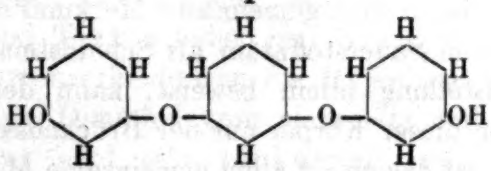
Trioxyfluoran [1])



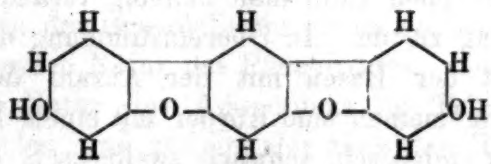
Coeroxen [2])

Eng im Zusammenhang mit dieser Gruppe steht wahrscheinlich der schöne Oxoniumsalze liefernde Triresorcinäther, dem Hesse die Formel I gibt und dem vermutlich die Formel II zukommt, und das Resorcinbenzein, vermutlich von der Formel III.

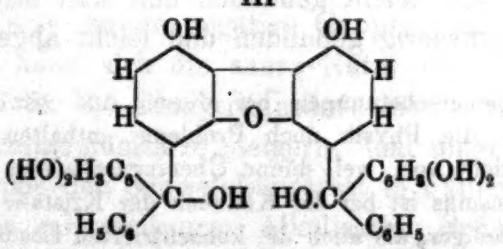
I



II



III



Die Salze der Tetratritanoläther gehören in diese letzte Gruppe. E. U., der Triäther, der braune und der rote Tritanonäther sind hervorragend starke Oxoniumbasen; es genügt, die Körper mit den verdünnten Mineralsäuren der Arbeitstische zu schütteln, um sie in die Salze überzuführen; säuert man die mit Wasser verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung

[1]) Liebermann u. Lindenbaum, Ber. 37, 1175 (1904).
[2]) H. Decker, Ann. Chem. 348, 210 (1906).

des Triäthers mit diesen verdünnten Säuren an, so fallen die mineralsauren Salze aus, die auch durch reines Wasser in der Kälte nicht zerlegt werden. Die Salzkristalle des Triäthers zeichnen sich durch ihre Größe und Schönheit aus; während E. U. wie die meisten Oxoniumbasen nur Nadeln liefert, gibt der Triäther durchsichtige, wohlausgebildete gelbrote Rhomboëder mit zartem grünen Oberflächenschimmer. Auffallend ist der prachtvolle, rein dunkelviolette Glanz der Salze des roten Tritanonäthers; der starke Glanz läßt den Gedanken, der Körper besitze eine andere Eigenfarbe als violettblau, kaum aufkommen; erst unter dem Mikroskop läßt sich in der Durchsicht die braunrote Farbe der Nadeln erkennen.[1])

Das den vorher genannten Körperklassen, die sämtlich starke Oxoniumbasen sind, gemeinsame Merkmal ist ein Kohlenstoffring mit einem Sauerstoffatom als Schlußstein. Wie schon die Zusammenstellung allein beweist, kann der Träger der basischen Natur dieser Körper nur der Brückensauerstoff dieser Ringe sein; er ist das einzig allen gemeinsame Merkmal; sämtliche andere Gruppen kann man beliebig verändern, ohne der Basizität Eintrag zu tun. In Übereinstimmung damit wechselt die Wertigkeit der Basen mit der Anzahl der Sauerstoffbrücken; im allgemeinen sind Körper mit einem Brückensauerstoffatom stark einbasisch, schwach zweibasisch, d. h. das erste Molekül Säure wird leicht gebunden und sitzt fest, ein zweites Molekül wird schwierig gebunden und leicht abgegeben.[2])

---

[1]) Die Farbenerscheinungen bei diesen und ähnlichen Körpern dürften auch für die Physik noch Probleme enthalten. Oberflächenschimmer liegt nicht vor, weil dünne Überzugsschichten ausgeschlossen sind. An Dichroismus ist bei der Kleinheit der Kristalle auch nicht zu denken, um so weniger, als auch die konzentrierten Lösungen violett erscheinen. Letztere Annahme spricht für Fluorescenz; die Erscheinung macht aber einen ganz anderen Eindruck, als die Fluorescenz von Körpern wie das Fluoresceïn. Es fehlt ihr z. B. das charakteristische Leuchten, besonders des Meniskusrandes bei echter Fluorescenz; auch verschwindet die blaue Farbe bei der Verdünnung, während die Fluorescenzfarbe sonst bei zunehmender Verdünnung deutlicher wird.

[2]) Zweibasische Salze dieser Art sind z. B. dargestellt vom Dimethylfluoran und vom Fluoresceïn [Disulfat Hewitt und Tervet, Proc. chem. Soc. 18, 86 (1902); Journ. chem. Soc. 81, 688 (1902)] und vom Dimethylpyron [Trichloressigsäuresalz Plotnikow, Ber. 39, 1794 (1906)].

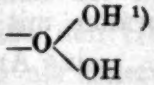
E. U., der braune und der rote Tritanonäther enthalten zwei Sauerstoffbrücken und sind stark zweibasisch, schwach vierbasisch; der Triäther enthält drei Sauerstoffbrücken und ist stark dreibasisch, schwach sechsbasisch; es dürfte in ihm die erste dreiwertige Oxoniumbase vorliegen. Die Wertigkeit ist nach den eingelagerten Molekülen Salzsäure und Acetylchlorid berechnet. Gegen Schwefelsäure verhalten sich die Basen verschieden. E. U. gibt mit zwei Molekülen, der rote Tritanonäther mit einem Molekül, der braune mit einem und mit zwei Molekülen, der Triäther mit $1^1/_2$, seine Anhydropentacetylverbindung mit $2^1/_2$ Molekülen Schwefelsäure beständige Verbindungen. Von Phosphorsäure nimmt der Triäther $1^1/_2$ Moleküle, der rote Tritanonäther nur $^1/_2$ Molekül auf. Im Sinne der Oxoniumtheorie liegen hier basische Salze vor.

Collie und Tickle haben auf Grund der Untersuchung der Dimethylpyronverbindungen die Hypothese aufgestellt, der Sauerstoff sei im Dimethylpyron vierwertig und wirke basisch. Diese Erklärung wird sehr merkwürdig, wenn man sie auf andere Körper als das Dimethylpyron überträgt.

Es steht in der Benzolchemie nichts so fest, wie die ausgesprochen negative Natur des Phenylrestes. Sie schwächt die stark basische Natur des Ammoniaks im Triphenylamin bis zum Verschwinden, und verleiht der neutralen Hydroxylgruppe ausgesprochenen Säurecharakter. Kommt zu dem negativen Phenyl noch eine zweite negative Gruppe, wie der Schwefelsäurerest, so kann sich die saure Natur der Phenole wie in der Sulfosäure der 3,5-Dioxytritansäure bis zur Bildung wasserbeständiger Ammoniumsalze steigern; und umgekehrt befähigt die Phenylgruppe den Schwefelsäurerest in Fällen wie den eben genannten, aus schwefelsauren Alkalisalzen Schwefelsäure frei zu machen. Noch stärker negativ als in der normalen Form ist das Benzol in der chinoiden; die Oxychinone sind stärkere Säuren als die Phenole.[1])

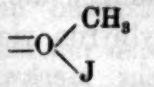
[1]) Es wäre eine dankenswerte Aufgabe, weitere negative Gruppen, Nitrogruppen, Sulfogruppen u. dergl. in Oxoniumbasen einzuführen; ist die Oxoniumtheorie richtig, dann muß dadurch die Basizität geschwächt werden; vermutlich wird das Gegenteil der Fall sein. Eine gewisse Bestätigung dieser Vermutung liegt bereits in der Beobachtung H. Deckers (Ann. Chem. 348, 213 [1906]), vor, wonach die Coeroxoniumbasen trotz

Und nun soll auf einmal ein Sauerstoffatom, das zwischen zwei negativen Phenylen sitzt, von denen häufig das eine chinoid ist, also ein Sauerstoffatom, das genau dieselbe Lage einnimmt, wie das eben durch jene Lage in seiner positiven Natur so stark geschwächte Aminstickstoffatom im Diphenylamin und Acridin, durch eben jene Stellung — denn nur darin unterscheidet es sich von andern Äthersauerstoffatomen — zu einer stark positiven Base

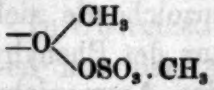


werden! Das ist im höchsten Grade unwahrscheinlich.

Die Oxoniumbasen verbinden sich nicht nur mit Säuren. Kehrmann hat durch Umsetzung der Dimethylsulfatverbindung des Dimethylpyrons mit Jodkali das Jodmethylat des Dimethylpyrons erhalten, dem er die Formel



gibt.[2]) Der Dimethylsulfatverbindung kommt dann die Formel

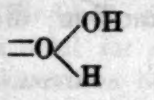


zu. Danach wäre die Jodmethylverbindung eine Anlagerungsverbindung ähnlich wie die Jodmethylate der Amine. Aber eine Anlagerung von Jodmethyl ist hier eben nicht vor sich gegangen, sondern nur eine Umsetzung der Dimethylsulfatverbindung mit Jodkali; das Dimethylpyron selbst lagert Jod-

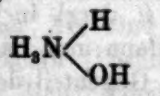
---

der negativen Carbonylgruppe, die sie von den Phenylxanthyliumbasen unterscheidet, basischer und ihre Salze in Gegenwart von Säuren viel geringerer Konzentration beständiger sind als jene.

[1]) Collie und Tickle haben eine Base



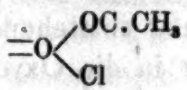
angenommen, da sie die zweifachen Salze noch nicht kannten. Der Vergleich mit der Ammoniumbase



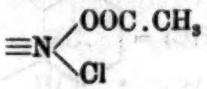
wird durch diese Salze ebenfalls hinfällig.

[2]) Kehrmann u. Duttenhöfer, Ber. 39, 1301 (1906).

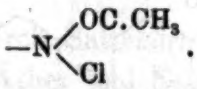
methyl nicht an.[1]) Auch E. U. lagert Dimethylsulfat glatt an und Jodmethyl nicht. Auch mit Acetylchlorid geben die zur Salzbildung fähigen Tetratritanoläther Anlagerungsverbindungen. Nach der Oxoniumtheorie müßten diese Körper der Formel



entsprechen, also nicht einer Ammoniumbase

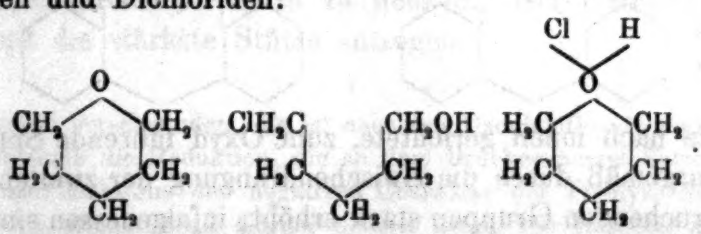


sondern einem gechlorten Säureamid



Auch diese Formeln besitzen wenig Wahrscheinlichkeit.

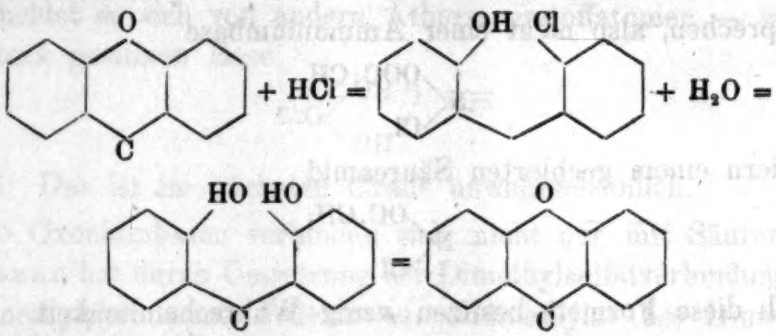
Wenn die basische Natur des Sauerstoffatoms in diesen Verbindungen abzulehnen ist, so bleibt nur übrig, auf die ältere Auffassung der Esternatur dieser Verbindungen zurückzugreifen. Die Spaltung der Ätherbindungen durch Säuren ist eine längst bekannte und angewandte Tatsache. Während die einfachen Äther durch Säure nur schwierig gespalten werden, werden ringförmige innere Äther von α- und β-Glykolen schon durch Wasser zerlegt. Die γ- und δ-Glykole sind beständiger; zerfallen aber ebenfalls durch Salzsäure unter Bildung von Chlorhydrinen und Dichloriden:



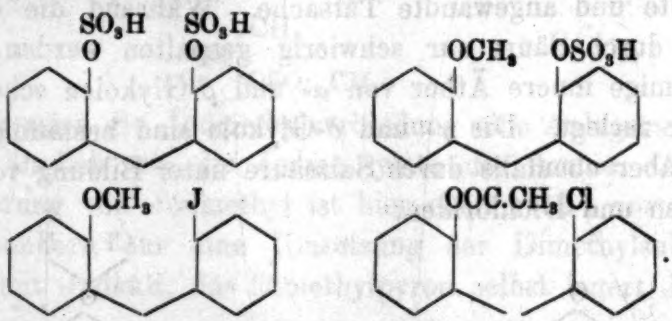
Diese Chlorhydrine könnten ebenso gut, wie die dritte Formel andeutet, als salzsaures Salz einer Oxoniumbase aufgefaßt werden; es geschieht dies deshalb nicht, weil die Chlorhydrine und die bei ihrer Verseifung gebildeten Glykole beständig sind und nicht von selbst die Oxyde zurückliefern. In den aromatischen Ringäthern wie dem Xanthon liegen die Verhältnisse wesentlich anders; hier ist der Pentamethylenoxyd-

[1]) A. v. Baeyer, Ber. 34, 2688 (1901).

ring zwischen 2 Phenylen eingebettet — im Dimethylpyron sind die Phenyle durch die zwei Doppelbindungen, im Cineol durch die Äthanbrücke ersetzt. Dadurch müssen in dem Ring neuartige Spannungsverhältnisse geschaffen werden, die es bewirken, daß die bei der Verseifung entstehenden Glykole sofort unter Wasserabspaltung wieder in die Oxyde zurückgehen.



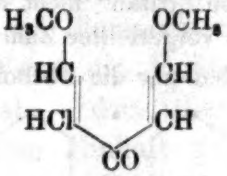
Durch die Salzbildung wird ein zweites Hydroxyl frei, das ebenfalls esterifizierbar ist; die Disulfate, die Dimethylsulfatverbindungen, Jodmethylate und Acetylchloridverbindung besitzen folgende Formeln:



Die nach innen gerichtete, zum Oxyd führende Spannung ist naturgemäß durch die Zwischendrängung der zweiten, Platz beanspruchenden Gruppen stark erhöht; infolgedessen sind diese zweifach substituierten Verbindungen viel unbeständiger — schwach zweibasisch — als die einfachen Salze und werfen die Eindringlinge leicht ab. So geht z. B. die Acetylchloridverbindung von E. U. auf dem Wasserbad wieder vollständig in E. U. zurück, während das salzsaure Salz sich nicht verändert.[1])

[1]) Mit den eigentümlichen Spannungsverhältnissen hängt es wohl auch zusammen, warum die Oxoniumbasen vorwiegend farbige oder zur Farbbildung neigende Körper sind, und mit der Reduktion der Farbstoffe

Die freien Phenole mit der aufgespaltenen Sauerstoffbrücke werden sich nur unter besonderen Umständen festlegen lassen. Es ist dies Willstätter und Pummerer[1]) beim Pyron gelungen, das mit wasserfreiem Kaliummethylat das Kaliumsalz eines Methylesters gibt, in dem sich auch noch das zweite Hydroxyl methylieren und benzoylieren läßt. Auch die Öffnung



der Sauerstoffbrücke durch Salzsäure hat Willstätter nachweisen können. Diese Äther und Ester werden spielend leicht verseift, und geben auch schon beim Erwärmen das Methyl und Benzoyl unter Ringrückschluß ab. Diels und Rosenmund[2]) haben einen ähnlichen Fall bei den Äthyl- und Methyläthern des 2,2′-Dioxy-5,5′-Dibrombenzophenons beschrieben, die bei kurzem Erwärmen in Alkali unter Abwerfung des Äthyls und Methyls in das 2,7-Dibromxanthon übergehen.

Die leichte Verseif- und Abspaltbarkeit der Estergruppen ist aber das Moment, das in den angeblichen Oxoniumsalzen den salzartigen Charakter vortäuscht. Mit ihrem Nachweis verschwindet der Anlaß, bei den Säureverbindungen der Pyron- und Xanthonreihe an Salze zu denken. Der Oxoniumtheorie ist damit die stärkste Stütze entzogen.

---

die Basizität verschwindet. Es ist nach der Oxoniumtheorie nicht einzusehen, weshalb die Reduktion, die an dem Brückensauerstoffatom nichts ändert und höchstens den negativen Charakter der Phenyle dem positiveren der aliphatischen Körper nähern kann, die Basizität aufheben soll. Die reduzierten Tritanonäther z. B. sind keine Spur mehr basisch. Nach der Esterhypothese erzeugen in den Pyronen selbst die Doppelbindungen die eigentümliche Spannung. In den Xanthonen hängen die Doppelbindungen, die auch die Farbe bedingen, offenbar ebenfalls mit der Spannung zusammen; mit der Reduktion verschwinden Doppelbindung, Färbung und Basizität.

[1]) Ber. 37, 3740 (1904); Ber. 38, 1461 (1905).

[2]) Ber. 39, 2358 (1905).

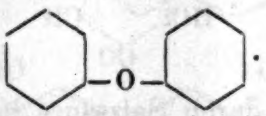
Experimenteller Teil.[1])

Nomenklatur.

1. Über die Tri[phenylme]thanbezeichnung vgl. dies. Journ. [2] 72, 115 (1905).

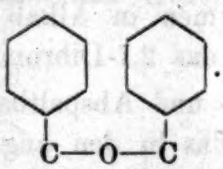
2. Sind mehrere verschiedene Tritangruppen mit einander verbunden, so wird die Silbe „tritan" nicht wiederholt, sondern nur die entsprechende Endung mit vorgestellter Zahl angefügt.

3. Als „Äther" werden nur die Phenolätherbindungen bezeichnet:



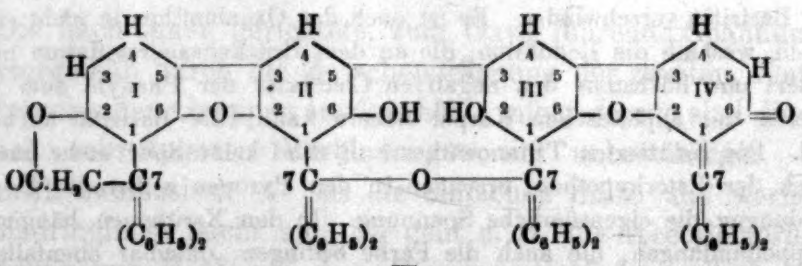
4. Die dem griechischen Zahlwort vorgestellten und mit Strich versehenen Stellungszeichen, $\bar{o}$, $\bar{m}$, $\bar{p}$ bedeuten, daß zwischen den durch die Zahl angegebenen Gruppen eine direkte Phenylbindung in o-, m- oder p-Stellung statt hat.

5. Als „anhydride" werden Ätherbindungen zwischen den aliphatischen Kohlenstoffatomen bezeichnet:



6. Ein vorgestellter „Anhydro" bedeutet, daß Wasserabspaltung irgendwelcher Art zwischen den an den numerierten Kohlenstoffatomen sitzenden Gruppen stattgefunden hat.

Schematisches Beispiel.



$2_I\,7_I$-Anhydro-2_I-acetoxy-$\bar{m}$-tetra-2,6-dioxytritan-I, II, III-ol, IV-on-$6_I, 2_{II}, 6_{III}, 2_{IV}$-diäther-$7_{II}\,7_{III}$-anhydrid.

---

[1]) Experimentelle Vorstudien zu der Arbeit wurden gemeinschaftlich mit Herrn H. Hürt ausgeführt. Vergl. H. Hurt: Über ein in Gegenwart von Alkali aus Benzil und Resorcin entstehendes Kondensationsprodukt. Dissertation. München 1903, und Ber. **36**, 3051 (1903).

2_I-Acetoxy-m-tetra-2,6-dioxytritanol-6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}-diäther-7_{II} 7_{III}-anhydrid E. U. (Formel III).

200 g Benzil werden mit 160 g Resorcin und 200 g trockenem, grob gepulvertem Kaliumkarbonat in einer Pulverflasche gut durcheinander geschüttelt. Das Gemisch wird in einer Emailschale, die in einem Ölbade hängt, erhitzt; bei 110°—120° beginnt die Reaktion; die Temperatur des Ölbades darf auf 140°—145° steigen. Wenn die Kohlensäureentwicklung, die kurze Zeit sehr stark ist — dem Übersteigen der Masse wird durch zeitweiliges Rühren Einhalt getan —, aufgehört hat, wird die anfangs dünnflüssige, schließlich schaumig zähe Masse aus dem Tiegel herausgehoben und in einer Schale mit zwei Liter destilliertem Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Der Tiegel kann dann sofort mit einer neuen Menge beschickt werden. Auf dem Wasserbad schmilzt die Masse zu einem gleichheitlichen öligzähen Kuchen zusammen, der keine körnigen Teile mehr enthalten darf. Das Wasser nimmt Kaliumkarbonat, Resorcin, β-Resorcylsäure, Benzoësäure, 3,5 Dioxytritansäure, einen phenolphtaleinartigen Körper und geringe Mengen Farbstoffe auf und wird, wenn nach dem Erkalten der Kuchen fest geworden ist, abgegossen. Der Kuchen läßt sich nun in kleine Stücke brechen, die in einem Rundkolben eingetragen, mit einem Liter Eisessig übergossen und sofort am Rückflußkühler gekocht werden, bis sie sich nach $^1/_2$ bis 1 Stunde mit Ausnahme eines feinen, ziegelroten Pulvers aufgelöst haben. Die Flüssigkeit wird noch kochend an der Saugpumpe abfiltriert und der Rückstand zunächst mit kaltem Eisessig, dann mit Alkohol nachgewaschen.[1])

Die Ausbeute von zwei Schmelzen wird im Soxhletapparat so lange mit Alkohol ausgezogen, bis die Lösung im Ablaufrohr nach ein bis zwei Tagen Extraktion nicht mehr rot, sondern gelb gefärbt ist. Der Körper stellt dann ein

---

[1]) Die Eisessiglösung enthält Benzil, Benzoësäure, 3,5-Dioxytritansäurelakton, 2,4-Dioxytritansäurelaktonäther, zwei rote Farbstoffe, von denen der eine ein Triphenylmethan-, der andere ein Tetraphenyldifurfuranderivat ist, Resorcinbenzeïn und m-Benzotetraphenyldifurfuran. Das Gemisch wird mit Wasser ausgefällt; seine Trennung wird im dritten Teil der Arbeit beschrieben werden.

gelbes Pulver dar, das für die Darstellung der Derivate genügend rein ist. Um es von Papierfasern und sonstigen Verunreinigungen zu trennen, wird es noch in einer Mischung von 200 ccm Alkohol, 75 ccm 15 proz. Kalilauge und 400 ccm Wasser kalt gelöst, die Lösung filtriert, mit weiteren 500 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag läßt sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad leicht abfiltrieren und wird zunächst auf Ton, dann auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute gewöhnlich 80 g. (Aus zwei Schmelzen, also aus 400 g Benzil.)

Der Körper ist amorph; durch Extraktion mit Alkohol Aceton oder Eisessig erhält man ihn in Form feiner gelber Nädelchen (U. d. M.[1]) rechteckige Stäbchen), aus Eisessig auch in viereckigen Blättchen. Löst man ihn in einer Mischung von Alkohol und wäßrigem Ammoniak, und verjagt dann das Ammoniak auf dem Wasserbad, so fällt die Verbindung in braunen, rechteckigen Stäbchen aus. Vielleicht liegt hier eine isomere Form vor. Schmelzp. 288°. In den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist er etwas, wenn auch nur sehr wenig löslich; die Lösungen sind gelb und fluorescieren lebhaft grün. In beträchtlichen Mengen ist er löslich in heißem Phenol, Anilin und Pyridin, scheidet sich aber beim Erkalten nicht daraus aus. Mit starker Salzsäure übergossen, bleibt er gelb — Unterschied von den Tritanonäthern —; mit starker Schwefelsäure färbt er sich violett — Unterschied von dem Triäther. Suspendiert man die Verbindung in Essigsäureanhydrid und fügt einen Tropfen starker Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die gelbe Suspension sofort tief violett; auf Zusatz von Alkohol wird die Lösung rot.

1. 0,0640 g, 2. 0,1279 g, 3. 0,2111 g, 4. 0,1048 g und 0,2311 g Substanz gaben 0,1908 g, 0,3818 g, 0,6277 g, 0,3131 g, 0,6906 g CO_2 und 0,0277 g, 0,0549 g, 0,0838 g, 0,0465 g, 0,0978 g H_2O.

5. 0,1145 g, 6. 0,1460 g Substanz gaben 0,3416 g, 0,4347 g CO_2 und 0,0476 g, 0,0605 g H_2O.

Berechnet für $C_{78}H_{54}O_{10}$: C 81,39 H 4,69 %.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C	81,29	81,41	81,32	81,47	81,47	81,36	81,26 %
H	4,80	4,76	4,40	4,93	4,69	4,62	4,60 „.

[1]) U. d. M. = Unter dem Mikroskop.

Anm. 1. Kristalle aus Alkohol-Chloroformgemisch.
2. Kristalle aus Essigäther.
3. Kristalle aus Aceton.
4. Kristalle aus Alkohol.
5. Nicht kristallisiert.
6. Braune Stäbchen aus alkoholischem Ammoniak.

Wenn in der Arbeit von einem Körper mehr als eine Analyse angegeben ist, so stammen die analysierten Körper von verschiedenen Darstellungen. Sämtliche, zur Schmelzpunktsbestimmung und zur Analyse verwendeten Körper der Arbeit sind, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, zunächst auf Ton und mindestens 8 Stunden lang auf dem Wasserbad getrocknet.

1,6868 g und 1,3196 g Substanz verbrauchten 17,1 ccm und 12,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{78}H_{54}O_{10}$:		Gefunden:[1])
1 $CH_3.COOH$	5,21	6,08	5,68 %

Der trockenen Destillation, mit oder ohne Zinkstaub, unterworfen, liefert die Verbindung Diphenylmethan; besonders leicht spalten die Alkalisalze beim Erhitzen Diphenylmethan ab. Versuche, durch Kalischmelzen oder durch Oxydation zu Spaltungsprodukten zu gelangen, führten außer zu Benzaldehyd, Benzoesäure und Resorcin nicht zu faßbaren Produkten.

E. U. Trinatriumsalz.

E. U. löst sich in Kalilauge in der Kälte, in Ammoniak und Soda auch beim Erwärmen sehr wenig. Suspendiert man

[1]) Zur Bestimmung des Acetyls wurde die Substanz mit je 10 ccm alkoholischer Kalilauge in einem Kolben zweimal auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Schwefelsäure versetzt, die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben und mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge titriert. Bei E. U. wird stets etwas zu viel Essigsäure gefunden, weil bei der Verseifung sich auch Benzoësäure bildet (vergl. S. 386), die langsam mit übergeht. Die Destillation wurde bei E. U. daher auch nach $1^1/_2$ Liter Destillat unterbrochen, obwohl die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert; die Essigsäure ist bei $1^1/_2$ Liter Destillat aller anderen Erfahrung nach sicher vollständig übergegangen. Sämtliche übrige Acetylbestimmungen sind in der gleichen Weise ausgeführt, doch wurde dabei stets bis zum Verschwinden der sauren Reaktion Wasserdampf übergetrieben, da bei den übrigen Acetylbestimmungen keine Benzoësäure abgespalten wird.

Von jeder verwendeten alkoholischen Kalilauge wurde eine leere Bestimmung angefertigt und deren Betrag von den gefundenen Zahlen abgezogen.

E. U. in Alkohol und fügt Ammoniak, Soda oder Kalilauge hinzu, so löst es sich auf. In kochender wäßriger Kali- oder Natronlauge verwandelt es sich, ohne für merkbare Zeit in größeren Mengen in Lösung zu gehen, in das dunkelrote Alkalisalz. Der aus dem Alkalisalz mit Mineralsäuren, Essigsäure oder Kohlensäure ausgefällte Niederschlag löst sich schon in der Kälte in Soda oder Ammoniak. In dunkelroten Kristalldrusen erhält man das Natriumsalz, wenn man 1 g E. U. in 10 ccm 25 proz. Natronlauge unter Zusatz von 4 ccm Alkohol bei gelinder Wärme löst, rasch filtriert und die Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk stehen läßt. Die Kristalle werden auf Ton gut abgepreßt und über Natronkalk und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1768 g Substanz gaben 0,0292 g Na_2SO_4.
0,2028 g Substanz verloren im Toluolbad 0,007 g.

	Berechnet für $C_{78}H_{51}O_{10}Na_3 + C_2H_5.OH$:	Gefunden:
Na_3	5,46	5,35 %
$C_2H_5.OH$	3,64	3,45 „ .

5 g E. U. wurden mit 100 ccm 10 proz. Natronlauge gekocht, das Ungelöste scharf abgesaugt, von anhaftender Natronlauge durch Aufdrücken auf Ton möglichst befreit und wie oben getrocknet.

0,2148 g Substanz gaben 0,0386 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{78}H_{51}O_{10}Na_3$:	Gefunden:
Na_3	5,67	5,77 %.

E. U. Kaliumsalz.

1 g E. U., 10 ccm 30 proz. Kalilauge, 4 ccm Alkohol. Sonst wie das Natriumsalz. Dunkelrote Kristalldrusen.

0,2752 g Substanz gaben 0,0540 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{78}H_{51}O_{10}K_3 + C_2H_5OH$:	Gefunden:
K_3	8,93	8,79 %.

Die Alkalisalze aus alkoholischem Alkali lösen sich in wenig Wasser; die Lösung trübt sich dann auf Zusatz von mehr Wasser; auf weiteren Zusatz von Wasser verschwindet die Trübung. In Alkohol sind die Salze leicht löslich, in Wasser ziemlich leicht. Gießt man die wäßrige Lösung der Salze in Kali- oder Natronlauge oder in Sodalösung, so fallen

die Salze aus. Die konzentrierten Lösungen sind dunkelviolettrot und fluorescieren nicht. Bei zunehmender Verdünnung tritt sehr lebhafte grüne Fluorescenz auf; die Farbe verdünnter Lösungen ist blaustichig rot, an Eosinrot erinnernd.

$\bar{m}$-Tetra-2,6-dioxytritan-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-äther (Formel I).

5 g E. U. werden mit 15 g Zinkstaub und 25 g Eisessig eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die farblose Flüssigkeit wird heiß in 1 l Wasser hineinfiltriert; der flockige, rein weiße Niederschlag wird sofort scharf abgesaugt und noch feucht in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird dreimal mit Wasser durchgeschüttelt, filtriert, mit Benzol versetzt und stehen gelassen. Am Boden der Kristallisierschale scheiden sich schöne farblose Prismen ab, manchmal von Hammergestalt, die sich aus heißem Benzol umkristallisieren lassen. Die Kristalle enthalten ein Molekül Benzol, das sie im Schmelzpunktsröhrchen erst gegen 150° unter starkem Aufschäumen abgeben; die Substanz erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Mal bei 215°—216°. Versuche, die reine Substanz zu erhalten, mißlangen; die Substanz kristallisiert aus jedem Lösungsmittel mit dem Lösungsmittel aus; aus Alkohol und aus Aceton in Nadeln. Auf dem Wasserbad werden die Lösungsmittel nicht verdrängt; bei stärkerem Erhitzen werden rotgefärbte Körper von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Die farblosen Lösungen fluorescieren blau; wenn die Lösungen nur wenig rot gefärbt sind, ist diese Fluorescenz nicht mehr bemerkbar. Mit starker Salzsäure und starker Schwefelsäure färbt sich der Körper nicht.

0,1176 g, 0,1429 g Substanz gaben 0,3723 g, 0,4510 g CO_2 und 0,0553 g, 0,0686 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6 + C_6H_6$:	Gefunden:	
C	86,31	86,34	86,07 %
H	5,26	5,22	5,33 „

$2_I 7_I$-Anhydro-2-acetoxy-$\bar{m}$-tetra-2,6-dioxytritan-I-ol,II,III,IV-on-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther.

$\bar{m}$-Tetra-2,6-dioxytritan-I-ol-II,III,IV-on-$6_I 2_{II} 6_{III} 2_{IV}$-diäther-$7_I$-essigsäurelakton.

Brauner Tritanonäther (Formel V).

10 g E. U. werden in einem Metallbad auf 280°—320° erhitzt, bis alles geschmolzen und die Gasentwicklung beendet ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Benzol kochend gelöst. Aus Benzol kristallisiert der Körper in glänzenden dunkelbraunen, u. d. M. wetzstein- oder schildförmigen Blättchen aus. Schwerlöslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol mit brauner Farbe ohne Fluorescenz, leicht löslich in kaltem Chloroform mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. In wäßrigem Kali kaum löslich, in heißem alkoholischem Kali löslich. Mit Mineralsäuren liefert er braunviolette, schlecht kristallisierende Salze. Die Salze und die Lösungen liefern stets den braunen Tritanonäther zurück; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird er zum Teil in den roten Tritanonäther, zum Teil in Acetylverbindungen des letzteren übergeführt. Schmelzp. 273°.

0,1076 g, 0,112 g Substanz gaben 0,3357 g, 0,3497 g CO_2 und 0,0441 g und 0,0454 g H_2O.

	Berechnet für $C_{78}H_{48}O_7$:	Gefunden:	
C	85,40	85,08	85,15 %
H	4,47	4,55	4,50 „ .

Zur Analyse des abgespaltenen Gases wurde die Schmelze in einem Kölbchen vorgenommen, das unmittelbar an ein Verbrennungsrohr angeschlossen war. Durch das Kölbchen wurde Sauerstoff geleitet.

2,5067 g Substanz gaben bei 280°—300° 0,0166 g CO_2. (Wasserbestimmung verunglückt).

2,4371 g Subst. gaben bei 300°—350° 0,0678 g CO_2 und 0,1342 g H_2O.
2,5506 g Subst. gaben bei 300°—320° 0,0138 g CO_2 und 0,1682 g H_2O.

	Berechnet für 2 C und $3H_2O$:	Gefunden:		
C	2,08	0,18	0,75	0,14 %
H	0,52	0,61	0,75	— „ .

Der gefundene Kohlenstoff rührt ohne Zweifel von mitgerissenem Diphenylmethan, Benzoësäure und Phenol her, die spurenweise abgespalten werden.

Da die Möglichkeit der Abspaltung von Kohlenstoff in Form von Ameisensäure oder einer anderen schwerflüchtigen Säure bestand, wurde nach einer Schmelze der Kolben mit Wasser ausgekocht und die Lösung titriert.

1,5618 g E. U. auf 320° erhitzt, verbrauchten 1,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Es werden also keine bemerkenswerten Mengen schwerflüchtiger Säure abgespalten.

Reduktion des braunen Tritanonäthers (Formel VI).

1 g Tritanonäther, 5 g Zinkstaub, 50 g Eisessig. Sonst wird wie bei der Reduktion von E. U. verfahren. Die ätherische Lösung wird in Alkohol gegossen; nach Verdunsten des Äthers wird Wasser bis zur schwachen Trübung hinzugefügt. Die Verbindung scheidet sich in feinen Nadeln oder in kugeligen seidenglänzenden Nadelaggreggaten aus. Schmelzp. 213°—215° unter Rotfärbung.

0,1259 g Substanz gaben 0,3894 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

	Berechnet für $C_{78}H_{48}O_7 + 12H$:	Gefunden:
C	84,46	84,35 %
H	5,41	5,09 „.

Der Körper ist möglicherweise der gleiche wie der bei der Reduktion des roten Tritanonäthers erhaltene.

m-Tetra-2,6-dioxytritan-I-essigsäure-II,III,IV-ol-$6_I 2_{II}, 6_{II} 2_{III}, 6_{III} 2_{IV}$-triäther (Formel VIII).

Der bei der Acetylbestimmung der Anhydropentacetylverbindung (s. S. 403) erhaltene Rückstand wird zunächst mit verdünntem Ammoniak, dann mit Essigsäure erwärmt und nach dem Trocknen mit heißem Benzol gekocht. Ungelöst bleibt ein gelbes Pulver, das aus viel Alkohol umkristallisiert gelbe Blättchen von der Form des Triäthers liefert. Die Verbindung schmilzt über 300° und färbt sich mit starker Schwefelsäure nicht (vergl. auch Anm. S. 404).

0,1052 g Substanz gaben 0,3142 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.

	Berechnet für $C_{78}H_{54}O_{10}$ ($C_{86}H_{60}O_{13} - 4\,Ac$):	Gefunden:
C	81,39	81,45 %
H	4,69	4,94 „.

Die Benzollösung hinterläßt einen Lack, in dem wenig farblose Kristalle eingebettet sind, die bei 167°—168° schmelzen.

m-Tetra-2,6-dioxytritanol-$6_I 2_{II} 6_{II} 2_{III} 6_{III} 2_{IV}$-triäther. Triäther (Formel VII).

10 g E. U. werden mit 20 g Stangenkali und 150 g Alkohol eine halbe bis eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird abfiltriert; das Filtrat mit dem

gleichen Raumteil Wasser verdünnt; im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther durchgeschüttelt. Äther und Ätherat[1]) werden filtriert. Ungelöst bleibt ein gelbes Pulver. Aus dem Ätherat scheiden sich beim Stehen schimmernde gelbe Blättchen ab. Pulver und Blättchen (schwefelsaures Salz des Triäthers) werden in starkem Ammoniak und Alkohol gelöst und das Ammoniak auf dem Wasserbad verjagt. Dabei scheidet sich der freie Triäther in glänzenden, goldgelben, wetzsteinförmigen Blättchen ab. Gegen Lösungsmittel verhält sich der Körper im allgemeinen wie E. U., doch ist seine Löslichkeit etwas größer. Aus Alkohol und Aceton (Soxhletapparat) kristallisiert er in viereckigen Blättchen, denen meist eine, manchmal auch zwei Ecken fehlen, so daß fünf- und sechsseitige Formen entstehen. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren prachtvoll grün. Gegen Alkali verhält sich der Körper wie E. U. Mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, bleibt der Körper gelb. In Essigsäureanhydrid verteilt und mit starker Schwefelsäure versetzt, verändert sich der Körper nicht; auch nicht bei stundenlangem Erwärmen auf dem Wasserbad. Er schmilzt bei 300° noch nicht.

0,1122 g, 0,1166 g Substanz gaben 0,3364 g, 0,3361 g CO_2 und 0,0488 g, 0,0497 g H_2O.

	Berechnet für $C_{70}H_{52}O_9$:	Gefunden:	
C	82,31	81,91	82,05 %
H	4,69	4,84	4,94 „.

m-Tetra-2,6-dioxytritanol-6_I2_{II},$6_{III}2_{IV}$-diäther.

Diäther (Formel II).

Die bei der Darstellung des Triäthers erhaltene Ätherlösung wird zunächst dreimal mit verdünnter Sodalösung und dann dreimal mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt.[2])

---

[1]) Unter Ätherat wird die ausgeätherte Flüssigkeit verstanden.

[2]) Die Soda enthält nur Benzoësäure, die durch Sublimation gereinigt und durch Schmelzpunkt und Analyse bestimmt wurde.

0,1296 g Substanz gaben 0,3286 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$:	Gefunden:
C	68,85	69,14 %
H	4,92	5,12 „.

Die Kalilauge wird angesäuert und ausgeäthert, der nach Kumarin riechende Ätherrückstand in Alkohol gelöst und mit etwas Tierkohle aufgekocht. Die Alkohollösung hinterläßt bei völligem Verdunsten etwas bräunlich gefärbte kristallinische Massen (u. d. M. citronenförmige Blättchen), die zerrieben und getrocknet werden. Im Reagenzrohr erhitzt, spratzt der Körper infolge Wasserabspaltung wie Fett in der Pfanne. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad und bei 105° schmilzt er nach vorhergehendem Sintern bei 151°.

0,1024 g, 0,1050 g Substanz gaben 0,3043 g, 0,3108 g CO_2 und 0,05 g, 0,051 g H_2O.

	Berechnet für $C_{76}H_{54}O_{10}$:	Gefunden:	
C	80,99	81,04	80,72 %
H	4,79	5,43	5,39 „.

m-Tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-on,II,III-ol, $6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther-$7_{II} 7_{III}$-anhydrid.

Roter Tritanonäther (Formel X).

Verteilt man E. U. in kochendem Alkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, oder erwärmt man E. U. in Eisessig, der mit einigen Prozenten starker Schwefelsäure versetzt ist, so wandelt sich E. U. allmählich in das salz-, bezw. schwefelsaure Salz des roten Tritanonäthers um. Ebenso erhält man das salzsaure Salz, wenn man E. U. im Einschlußrohr mit starker Salzsäure (5 g E. U. 50 ccm Salzsäure) auf 100°—200° erhitzt. Die Diacetylverbindungen, die bei der Acetylierung von E. U. mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten werden, gehen beim Erhitzen in den roten Tritanonäther über. In guter Ausbeute läßt er sich auch erhalten, wenn man, wie bei der Darstellung dieser Diacetylverbindung verfährt (s. S. 390), das Essigsäureanhydridgemisch aber nicht erwärmt, sondern nur 5—10 Minuten lang tüchtig schüttelt. Der fertig gebildete Tritanonäther und sein schwefelsaures Salz bleiben in Äther ungelöst; die Ätherlösung gießt man besser nicht in Petroläther, sondern läßt sie bis zur Trockne verdunsten, erhitzt den Rückstand 8 Stunden lang im Trockenschrank auf 140° und kristallisiert aus heißem Benzol um. Der Körper kristallisiert aus Benzol stets in hexagonalen, glänzend scharlachroten Blättchen, nie in Wetzsteinform, auch nicht bei sehr

raschem Abkühlen. Aus Chloroform kristallisiert er in feinen roten Nadeln. Schmelzp. 274°. In Alkohol und Äther schwer löslich, in kochendem Benzol ziemlich leicht löslich, in kaltem Chloroform leicht löslich. Alkohol, Äther und Benzollösung fluorescieren kaum; die Chloroformlösung grün. In reinem alkoholischem Kali ist er mit roter Farbe und grüner Fluorescenz löslich; auf Zusatz von Wasser verschwinden Farbe und Fluorescenz, und es scheidet sich ein roter Körper aus. Zusatz von wäßriger Kalilauge zu der alkoholischen Lösung des Körpers entfärbt die Lösung. Erhitzen auf 300°—320° verändert den Körper nicht. Mineralsäuren liefern schön kristallisierende, violette Salze; diese Salze entstehen bereits beim Schütteln mit 10 proz. wäßrigen Säuren. Löst man gleichzeitig braunen und roten Tritanonäther in kochendem Benzol, so kristallisieren eigentümliche, in Farbe und Form zwischen den beiden Äthern stehende Mischkristalle aus, z. B. hexagonale Blättchen, an denen die beiden Längsseiten geschweift sind.

1. 0,2420 g, 2. 0,1010 g, 0,1147 g, 3. 0,1442 g, 4. 0,1205 g Substanz gaben 0,7546 g, 0,3156 g, 0,3583 g, 0,4500 g, 0,3753 g CO_2 und 0,1017 g, 0,0413 g, 0,0470 g, 0,0584 g, 0,0488 g H_2O.

Berechnet für $C_{76}H_{48}O_7$:

C 85,07 H 4,47 %.

Gefunden:

	1.	2.		3.	4.
C	85,04	85,22	85,20	85,10	84,94 %
H	4,66	4,54	4,44	4,49	4,49 „.

Anm. 1. Salzsaures Salz mit Natriumacetat zerlegt.

Anm. 2. E. U. mit Essigsäureanhydrid und starker Schwefelsäure geschüttelt.

Anm. 3. E. U. mit Eisessig und starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade lang erwärmt.

Anm. 4. Aus Diacetylverbindungen durch Erhitzen.

Reduktion des roten Tritanonäthers (Formel XI).

Verfahren wie bei der Reduktion des braunen Äthers. Seidenglänzende Nadeln. Schmelzp 210°—211°. Die Lösungen der Reduktionsprodukte beider Tritanonäther fluorescieren schwach blau. Starkes Erhitzen führt sie nicht in die Tritanonäther zurück. Die Lösungen im Alkohol geben mit starker Salzsäure versetzt, keine Färbung, sondern nur eine weißliche Trübung.

0,1163 g Substanz gaben 0,3595 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.

	Berechnet für $C_{76}H_{48}O_7 + 8H$:	Gefunden:
C	84,44	84,30 %
H	5,18	5,10 „.

$\overline{m}$-Tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-on,II,III-ol-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-äther (Formel IX).

Der bei der Acetylbestimmung der Diacetylverbindung α (s. S. 392) erhaltene rote Rückstand wird auf dem Wasserbad zuerst mit Ammoniak, dann mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Der filtrierte und getrocknete rote Körper wird in Alkohol heiß gelöst. Beim Verdunsten scheidet sich allmählich ein feines rotes Pulver aus. Das nach dem Trocknen auf dem Wasserbad samtig dunkelrote Pulver beginnt gegen 160° zu sintern, schmilzt vollständig erst gegen 200° und schäumt über 200°, ohne jedoch in den roten Tritanonäther überzugehen. In kaltem Benzol und in Äther löst sich der Körper leicht. In Soda und Kalilauge löst er sich nicht, auf Zusatz von Kalilauge zu der dunkelroten, nicht fluorescierenden alkoholischen Lösung tritt Entfärbung ein. Starke Salz- und Schwefelsäure färben violett.

0,1111 g, 0,1484 g Substanz gaben 0,3413 g, 0,455 g CO_2 und 0,0473 g, 0,0634 g H_2O.

	Berechnet für $C_{76}H_{50}O_8$:	Gefunden:	
C	83,66	83,85	83,62 %
H	4,44	4,73	4,74 „.

E. U. Sulfonsäure.

5 g E. U. werden mit 50 g starker Schwefelsäure 5 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Lösung wird unter Kühlung in die fünffache Menge Alkohol eingetragen. Die Lösung wird nun mit Äther versetzt, bis Trübung eintritt. Beim Stehen scheidet sich die Sulfonsäure in dunkelroten, rautenförmigen Blättchen ab. Aus dem Filtrat davon wird durch weitern Zusatz von Äther ($^1/_2$—$^3/_4$ l Äther) eine weitere Menge der Sulfonsäure als rotes, nach dem Trocknen samtglänzendes Pulver ausgefällt. Schmelzp. über 330°. Die Säure ist in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol löslich, bedarf aber ziemlich großer Mengen zur Lösung; sie ist schwer lös-

lich in Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol. Die rote, wäßrige Lösung zeigt auch bei starker Verdünnung keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Kalilauge färben sich verdünnte rote Lösungen dunkelrot; dabei tritt schwache grüne Fluorescenz auf. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt Dunkelfärbung ein.

0,1391 g Substanz gaben 0,3062 g CO_2 und 0,051 g H_2O.
0,2027 g Substanz gaben 0,1205 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{78}H_{50}O_{10}(SO_3H)_4$:	Gefunden:
C	60,00	60,03 %
H	4,10	4,07 „
S	8,20	8,17 „.

Acetylverbindungen.

Acetylierung von E. U. mit Essigsäureanhydrid und starker Schwefelsäure.

10 g E. U. werden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 2 ccm starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die auf Zusatz der Schwefelsäure violettschwarz gewordene Flüssigkeit wird nach dreiviertel Stunden Erwärmens in 1 l Wasser eingetragen und verrührt, bis die abgeschiedene braune Masse zäh geworden. Die Masse wird dann im Mörser nochmals gut verrieben, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die Ausbeute von zwei Darstellungen (20—24 g) wird mit 300 ccm Äther in einem Erlenmeyerkolben kurz geschüttelt und die Ätherlösung in den gleichen Raumteil Petroläther hineinfiltriert.[1]) Während der Mischung des Äthers mit dem Petroläther scheidet sich ein flockiger, meist stark rot gefärbter Niederschlag aus. Der Niederschlag (bis zu 1 g) wird sofort abfiltriert.[2])

---

[1]) Auf dem Filter bleiben rote bis violette Flocken zurück, die mit wenig Benzol erhitzt werden. Ungelöst bleiben die violetten schwefelsauren Salze der beiden Tritanonäther. Beim Erkalten scheiden sich die Kristalle des roten Tritanonäthers, häufig auch die Mischkristalle der beiden Tritanonäther aus.

[2]) Derartige kleine Mengen werden am besten gesammelt, mit den Rückständen aus den Mutterlaugen der verschiedenen, im folgenden beschriebenen Diacetylverbindungen vereinigt, getrocknet und im Soxhlet-

Das Filtrat wird in einem Becherglas so lange sich selbst überlassen, bis zwei Drittel der Flüssigkeit (also 400 ccm) verdunstet sind. In dieser Zeit haben sich auf dem Boden und an den Wänden vorwiegend farblose, zum Teil auch rotgefärbte Kristalle abgeschieden. Die noch übrigen 200 ccm Lösung werden abgegossen (Verarbeitung s. unten und S. 401), die Kristalle abgekratzt und an der Luft getrocknet. Die Kristalle werden im Folgenden als Ätherpetrolätherkristalle bezeichnet.[1])

Diacetylverbindung des Diäthers (Formel XII).
(Formel des Diäthers II.)

Die Ätherpetrolätherkristalle werden mit viel kaltem Äther geschüttelt; ungelöst bleibt der rote Tritanonäther. Aus der Ätherlösung scheidet sich beim allmählichen Verdunsten die Diacetylverbindung in glänzenden Blättchen ab, die nochmals mit kaltem Äther gewaschen werden. Im Schmelzpunktröhrchen und gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung wie ihr Anhydrid.

0,1272 g, 0,122 g Substanz gaben 0,3070 g, 0,3546 g CO_2 und 0,0582 g, 0,0541 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{12}$:	Gefunden:	
C	79,34	79,47	79,26 %
H	4,79	5,08	4,92 „

Benzolverbindung des Diacetyldiäthers.

Läßt man die letzten 200 ccm der Ätherpetrolätherlösung bis zur Trockne verdunsten und nimmt den Rückstand mit kaltem Benzol auf, so scheiden sich beim Verdunsten des Benzols sehr feine weiße Nädelchen (u. d. M. rechteckige Stäbchen) ab, die sich mit wenig kaltem Benzol waschen lassen.

---

apparat mit Äther ausgezogen. Ungelöst bleiben dabei die Tritanonäther; der Rückstand der Ätherlösung wird durch Kochen mit Alkohol in die Alkoholverbindung der γ-Diacetylverbindung verwandelt.

[1]) Die Ausbeute an dem Kristallgemisch ist verschieden (8—12 g); sie ändert sich mit den geringsten Wärmeschwankungen. Unter sonst gleichen Umständen liefern zwei Darstellungen verschiedene Ausbeuten, wenn die Gläser auf verschiedenen Wasserbädern stehen, oder wenn beide gleichzeitig auf demselben Wasserbad stehen, das eine aber auf einer etwas kleineren Öffnung als das andere.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man die Ätherpetrolätherkristalle oder den Diacetyldiäther oder die Diacetylverbindung α in kaltem Benzol löst. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade sintert die Substanz gegen 130°, schäumt bei 140°—143° auf, erstarrt wieder und schmilzt ruhig bei 205°—206°. Durch kochendes Benzol geht sie in die Benzolverbindung der β-Diacetylverbindung über.

1. 0,1389 g, 0,1384 g Substanz gaben 0,4083 g, 0,4066 g CO_2 und 0,0594 g, 0,0592 g H_2O.
2. 0,2045 g, 0,2035 g Substanz gaben 0,5999 g, 0,5970 g CO_2 und 0,089 g, 0,0887 g H_2O.
3. 0,1132 g, 0,1072 g Substanz gaben 0,3326 g, 0,3156 g CO_2 und 0,0486 g, 0,0462 g H_2O.
4. 0,1192 g Substanz gaben 0,3504 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{12} + C_6H_6$:
C 80,12 H 4,96 %.

Gefunden:

	1.		2.		3.		4.
C	80,16	80,12	80,16	80,00	80,29	80,13	80,17 %
H	4,75	4,75	4,84	4,84	4,77	4,78	4,91 „.

0,9886 g, 1,2158 g Substanz verbrauchten 16 ccm, 19,1 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

Berechnet für $2CH_3.COOH$:	Gefunden:	
10,06	9,71	9,41 %.

1. Erhalten wie oben,
2. aus Ätherpetrolätherkristallen,
3. aus dem Diacetyldiäther,
4. aus dem $7_I 7_{IV}$-Anhydrid von 3).

Essigesterverbindung des Diacetyldiäthers.

Die Lösungen des Diacetyldiäthers und der Diacetylverbindung α in Essigester scheiden beim Verdunsten längliche, rechteckige Kristallblättchen aus, die rasch erhitzt, sich über 140° unter Abspaltung von Essigester und Wasser zersetzen; die Schmelze erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Male bei 205°—206°.

0,1183 g Substanz, exsikkatortrocken, gaben 0,3369 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{12} + C_4H_8O_2$:	Gefunden:
C	77,77	77,66 %
H	4,93	4,92 „.

Diacetylverbindung α des Diäther-$7_I 7_{IV}$-anhydrids.

Die Ätherpetrolätherkristalle werden im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen. Noch während des Kochens scheiden sich die schimmernden, schwach rhombischen Blättchen der Verbindung ab. Die Verbindung schmilzt im Schmelzpunktröhrchen gegen 150°, erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Mal bei 205°—206°. Durch kaltes Benzol und durch kalten Essigester wird sie in die Benzol- bezw. Essigesterverbindung der Diacetylverbindung des Diäthers, durch kaltes Aceton und durch heißes Benzol in die Aceton- bezw. Benzolverbindung der Diacetylverbindung β übergeführt.

0,1033 g, 0,138 g Substanz gaben 0,3025 g, 0,4053 g CO_2 und 0,0492 g, 0,0645 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{30}O_{11}$:	Gefunden:	
C	80,28	79,86	80,09 %
H	4,82	5,29	5,19 „.

Benzolverbindung der Diacetylverbindung β.

Die Ätherpetrolätherkristalle (etwa 10 g) werden zunächst mit der zehnfachen Menge Alkohol eine halbe Stunde lang geschüttelt. Der ungelöst gebliebene und auf Ton getrocknete Teil (Verarbeitung der Lösung s. S. 396) wird mit der zehnfachen Menge Benzol ebenso behandelt.[1]) Ungelöst bleibt die Benzolverbindung der Diacetylverbindung β. Durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus der fünffachen Menge heißen Benzols erhält man sie rein weiß. Meistens scheidet sich die Substanz beim Erkalten sofort in feinen, weißen Nädelchen (u. d. M. rechteckige Stäbchen) aus, manchmal aber auch erst nach längerem Stehen und dann meist in Form länglich gestreckter, rechteckiger Platten, die häufig zwei eigentümlich gebogene Seitenflächen, manchmal auch Briefhüllenzeichnung besitzen. Letztere Form wird fast regelmäßig gebildet, wenn man den Körper durch Kochen der Diacetylverbindung selbst oder ihrer Acetonverbindung mit Benzol darstellt.

---

[1]) Die Benzollösung hinterläßt nur wenig Rückstand, der am besten mit ähnlichen Rückständen vereinigt wird, um auf die Alkoholverbindung der Diacetylverbindung γ verarbeitet zu werden (vergl. Anm. 2 S. 390).

Die Kristalle enthalten drei Moleküle Benzol; zwei Moleküle gehen langsam an der Luft, rasch auf dem Wasserbade weg. Das letzte Molekül Benzol haftet sehr fest. Die Wärme des kochenden Wasserbades verdrängt es nicht; selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 120°—130° ist der größte Teil des Benzols noch erhalten. Die auf dem Wasserbad getrocknete Substanz sintert gegen 150° unter gelindem, manchmal kaum bemerkbarem Schäumen; die Schmelze erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Mal bei 208°—209°. Kochendes Aceton führt den Körper in die Acetonverbindung der Diacetylverbindung β über. Durch kurzes Kochen mit Alkohol scheint aus dem Körper nur das Benzol entfernt zu werden; man erhält dann nämlich Substanzen, die zwischen 180° und 208° schmelzen und offenbar Gemische der reinen Diacetylverbindung β mit der Alkoholverbindung der Diacetylverbindung γ darstellen (vom Schmelzp. 181°); einmal wurde auch in der Tat auf diesem Weg die reine β-Verbindung erhalten. Sie erwies sich als solche außer durch ihren Schmelzpunkt und durch ihre Analyse auch durch ihre Rückverwandlung in die Benzolverbindung.

0,1864 g, 0,1007 g Substanz, exsikkatortrocken, gaben 0,5646 g, 0,3049 g CO_2 und 0,0827 g, 0,0480 g H_2O.

Berechnet für $C_{80}H_{56}O_{11} + 3C_6H_6$:		Gefunden:	
C	82,46	82,60	82,57 %
H	5,18	4,92	5,29 „.

1. 0,1293 g, 0,1521 g, 2. 0,1132 g, 0,117 g, 0,1495 g, 3. 0,1257 g, 4. 0,1271 g Substanz gaben 0,3871 g, 0,4527 g, 0,3376 g, 0,3493 g, 0,4458 g, 0,3739 g, 0,3805 g CO_2 und 0,0605 g, 0,0684 g, 0,0523 g, 0,0512 g, 0,0669 g, 0,0601 g, 0,0590 g H_2O.

5. 0,1035 g, 6. 0,1031 g, 0,1293 g, 7. 0,1043 g Substanz gaben 0,3063 g, 0,3084 g, 0,3871 g, 0,3093 g CO_2 und 0,0501 g, 0,0472 g, 0,0605 0,0480 g H_2O.

Berechnet für $C_{80}H_{56}O_{11} + C_6H_6$:
C 81,25 H 4,88 %.

Gefunden:

	1.		2.		3.		
C	81,25	81,17	81,33	81,42	81,32	81,12 %	
	4.	5.	6.		7.		
	81,64	80,71	81,53	81,25	80,87 %.		
	1.	2.		3.	4.	5.	6. 7.
H	5,19 4,99	5,13	4,86	4,97	5,01	5,15	5,37 4,93 5,19 5,11 %.

1. Wie oben. Nicht aus heißem Benzol umkristallisiert.
2. Wie oben. Aus heißem Benzol umkristallisiert.
3. Diacetyldiäther mit Benzol gekocht.
4. Diacetylverbindung α mit Benzol gekocht.
5. 8 Stunden lang im Trockenschrank bei 220°—230° erhitzt.
6. Kurz mit Alkohol aufgekocht. Das Ausgeschiedene wieder mit Benzol gekocht.
7. Diacetylverbindung β mit Benzol gekocht.

Acetonverbindung der Diacetylverbindung β.

Die Benzolverbindung oder irgend eine der im Vorangehenden beschriebenen Diacetylverbindungen wird eine Stunde lang mit der zehn- bis zwanzigfachen Menge Aceton gekocht. Läßt man das Aceton an der Luft verdunsten, so scheidet sich die Verbindung in schönen glänzenden Rhomboëdern ab, die 1 Molekül Aceton enthalten. Die Verbindung verliert ihr Aceton bei Wasserbadwärme; im Schmelzpunktsröhrchen ist die Abspaltung nur bei sehr raschem Erhitzen gegen 140° erkennbar; bei langsamem Erhitzen erst der zweite Schmelzpunkt bei 208°. Kochen mit Benzol führt in die eben beschriebene Benzolverbindung über.

0,1161 g, 0,1192 g Substanz (exsikkatortrocken) gaben 0,3374 g, 0,3466 g CO_2 und 0,0509 g, 0,0528 g H_2O.

	Berechnet für $C_{80}H_{56}O_{11} + CH_3—CO—CH_3$:	Gefunden:	
C	79,68	79,25	79,30 %
H	4,96	4,87	4,92 „.

Diacetylverbindung β.

Erwärmt man die Acetonverbindung längere Zeit auf dem Wasserbad, so hinterbleibt die reine Acetylverbindung β. Schmelp. 208°. Die kurz über ihren Schmelzpunkt erhitzte Substanz schmilzt nach dem Erkalten zwischen 120° und 130°, verwandelt sich also in die Diacetylverbindung γ. Benzol führt in die Benzol-, Aceton in die Acetonverbindung über. Die Essigesterlösung hinterläßt Lacke.

0,1760 g, 0,1192 g Substanz gaben 0,5172 g, 0,3508 g CO_2 und 0,0752 g, 0,0539 g H_2O.

	Berechnet für $C_{80}H_{56}O_{11}$:	Gefunden:	
C	80,28	80,14	80,26 %
H	4,82	4,74	5,02 „.

Alkoholverbindung der γ-Diacetylverbindung.

Die bei der Darstellung der Benzoldiacetylverbindung β erhaltene Alkohollösung (s. S. 393) wird in der Kälte bis auf ungefähr ein Drittel ihres Raumteils eingeengt. Die ausgeschiedenen Nadeln werden $^1/_2$ Stunde lang mit der zehnfachen Menge Alkohol gekocht. Die ungelöst gebliebenen und die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden im kalten Benzol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. War das Präparat durch den roten Tritanonäther stark gefärbt, so scheidet sich derselbe in Blättchen aus; der Rückstand der Alkoholverbindung aus Benzol ist lackartig. Man behandelt nun den ganzen Rückstand mit kaltem Äther, der den Tritanonäther ungelöst läßt, filtriert die ätherische Lösung in Alkohol und verjagt den Äther durch längeres Kochen auf dem Wasserbad. Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln oder spitzigen rhombischen Blättchen aus. Sämtliche vorhergehend beschriebenen Diacetylverbindungen gehen bei längerem Kochen mit Äthylalkohol in dieselbe Verbindung über. Sie sintert gegen 180° und schmilzt ruhig bei 180°—182°. Aceton und Essigester verdrängen in der Hitze den Alkohol; die Benzollösung hinterläßt einen Lack.

1. 0,1176 g, 0,1139 g, 2. 0,1298 g, 3. 0,1257 g, 0,1058 g Substanz gaben 0,3466 g, 0,3359 g, 0,3820 g, 0,3710 g, 0,3117 g CO_2 und 0,0527 g, 0,0543 g, 0,0572 g, 0,0591 g, 0,0494 g H_2O

1. Aus Äther-, Petrolätherkristallen.
2. Aus dem Benzoldiacetyldiäther.
3. Aus der Benzoldiacetylverbindung β.

	Berechnet für $C_{80}H_{54}O_{10} + C_2H_5.OH$:	Gefunden:				
		1.		2.	3.	
C	80,65	80,38	80,42	80,26	80,49	80,34 %
H	4,91	4,97	5,29	4,89	5,22	5,18 „ .

2,5629 g Substanz verbrauchten 44,4 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Ber. für $C_{80}H_{54}O_{10} + C_2H_5OH$:	Gefunden:
$2CH_3COOH$	9,83	10,39 %.

Diacetylverbindung γ.

Die Alkoholverbindung der Acetylverbindung γ wird einige Minuten lang auf 190°—200° erhitzt und die so erhaltene, schwach gelblich gefärbte klare Schmelze nach dem Erkalten

gepulvert. Der Körper beginnt gegen 120° zu sintern und schmilzt unscharf zwischen 120° und 130°, achtstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 120°—130° verändert ihn nicht. Alkohol, Essigester, Aceton führen ihn in die entsprechenden Verbindungen über; Benzol liefert einen Lack.

0,1365 g, 0,1026 g Substanz gaben 0,4021 g, 0,3025 g CO_2 und 0,0614 g, 0,0496 g H_2O.

	Berechnet für $C_{80}H_{56}O_{11}$:	Gefunden:	
C	80,28	80,33	80,40 %
H	4,82	4,99	5,37 „ .

Essigesterverbindung der Diacetylverbindung γ.

Aus der heißen Essigesterlösung der Diacetylverbindung γ, ihrer Alkohol- und ihrer Acetonverbindung scheiden sich beim Verdunsten glänzende Kristalle ab, die u. d. M. als regelmäßige zwölfseitige Doppelpyramiden erscheinen; bei sehr langsamem Auskristallisieren sind manchmal zwischen den beiden Pyramiden die entsprechenden sechsseitigen Prismen eingeschoben. Die Kristalle bleiben, auf dem Wasserbad erhitzt, oder im Trockenschrank auf 120°—130° erhitzt, klar. Sie verlieren den Essigester unter Sintern gegen 190° und schmelzen ruhig bei 190°—191° unter Übergang in die reine Diacetylverbindung γ. Mit Aceton oder Alkohol gekocht, liefert der Körper die Aceton- oder Alkoholverbindung. Benzol gibt einen Lack.

1. 0,1677 g, 0,1087 g, 0,1018 g, 2. 0,1044 g Substanz gaben 0,4922 g, 0,3172 g, 0,2975 g, 0,3078 g CO_2 und 0,072 g, 0,0512 g, 0,0472 g, 0,05 g H_2O.

	Berechnet für $C_{80}H_{54}O_{10} + C_4H_8O_2$:	Gefunden:			
		1.		2.	
C	79,87	80,04	79,58	79,70	80,40 %
H	4,91	4,77	5,23	5,15	5,32 „ .

1. Wie oben.
2. 8 Stunden lang im Trockenschrank bei 120°—130° getrocknet.

Acetonverbindung der Diacetylverbindung γ.

Die kochend dargestellten Acetonlösungen der Diacetylverbindung γ, ihrer Alkohol- und ihrer Essigesterverbindung hinterlassen beim Verdunsten weiße, spitz rhombische Nädelchen, oder drusig angeordnete ameiseneiförmige Blättchen, die nach dem Trocknen auf dem Wasserbade unscharf zwischen 180° und 190° schmelzen.

0,1260 g Substanz gaben 0,3678 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_{11} + CH_3.CO.CH_3$:	Gefunden:
C	79,68	79,61 %
H	4,96	5,24 „ .

Methylalkoholverbindung der Diacetylverbindung γ.

Die Verbindungen der α- und β-Diacetylreihe liefern mit Methylalkohol gekocht eine Methylalkoholverbindung, die wahrscheinlich der γ-Reihe angehört. Sie kristallisiert in schönen hexagonalen Blättchen, die nach vorhergehendem Sintern und Schäumen erst gegen 210° schmelzen. Bei nochmaligem Schmelzen tritt zwar wohl gegen 130° Verflüssigung ein; ein großer Teil ist dann aber bereits in den roten Tritanonäther übergegangen; ein sicherer Nachweis der Bildung der γ-Diacetylverbindung konnte daher nicht erbracht werden. Offenbar liegen die Abspaltungspunkte des Methylalkohols und der Acetylgruppen in der Methylalkoholverbindung zu nahe beieinander.

1. 0,1170 g, 2. 0,127 g Substanz gaben 0,3434 g, 0,3752 g, 0,3752 g CO_2 und 0,0526 g, 0,0558 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_{10} + CH_3.OH$:	Gefunden: 1.	2.
C	80,59	80,04	80,57 %
H	4,80	4,99	4,88 „ .

1. Aus der Benzoldiacetylverbindung β.
2. Aus der Diacetylverbindung α.

Sämtliche bis jetzt beschriebenen Diacetylverbindungen gehen bei längerem Erhitzen in den roten Tritanonäther über; die Diacetyldiätherverbindungen und die Diacetylverbindung α bei achtstündigem Erhitzen auf 120°—130°; die anderen Verbindungen von 160° an; am beständigsten sind die γ-Diacetylverbindungen. Im Schmelzpunktsröhrchen erfolgt der vollständige Übergang in den Tritanonäther bei der γ-Verbindung erst gegen 240°; bei den andern zwischen 220° und 240°. Bei kürzerem scharfen Erhitzen beginnt deutlich bemerkbare Abspaltung von Essigsäureanhydrid bei der Benzol- und der Essigesterverbindung des Diacetyldiäthers zwischen 140° und 150°, bei den β-Verbindungen zwischen 160° und 170° und bei den γ-Verbindungen über 200°. Der Diacetyläther selbst, so-

wie sein Anhydrid, die Diacetylverbindung α_1 spalten kurz über 150° Acetaldehyd ab.

Die Lösungen der Diacetylverbindungen fluorescieren schwach blau, besonders deutlich die Aceton- und Benzollösungen.

Sämtliche Diacetylverbindungen lösen sich in wenig Eisessig mit violetter Farbe; beim Herablaufen an den Reagenzglaswänden, also in dünner Schicht, erscheint die Lösung hell grünlich; letztere Färbung tritt auch bei Zusatz von viel Eisessig ein. Beim Stehen wird die Lösung rot. Fügt man starke Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Eisessig- oder Alkohollösung der Diacetylverbindungen, so werden die Lösungen tief violett unter Bildung der Oxoniumsalze des roten Tritanonäthers. Ebenso färben sich die trocknen Diacetylverbindungen beim Übergießen mit starken Mineralsäuren sofort violett. Gegen Alkalien verhalten sich die Diacetylverbindungen wie der rote Tritanonäther; durch alkoholisches Kali werden sie verseift.

$7_{II}6_{II}, 7_{III}2_{III}$-Dianhydrotetracetylverbindung des m-Tetra-2,6-dioxytritanol-II,I; I,IV; IV,III-triäthers. Blaue Tetracetylverbindung (Formel XXI).

5 g einer der eben beschriebenen Diacetylverbindungen oder des braunen oder des roten Tritanonäthers werden mit 10 g Natriumacetat und 80 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die mit 1 l Wasser ausgefällte grauschwarze Abscheidung wird mit 100 ccm Äther geschüttelt. Das ungelöst bleibende gelbbraune Pulver wird mit Äther gewaschen, mit wenig Benzol schwach erwärmt und der dabei ungelöst bleibende rote Rückstand aus kochendem Benzol umkristallisiert. Aus dem Benzol kristallisiert roter Tritanonäther aus.

Die grünbraune Ätherlösung wird in Alkohol gegossen und stehen gelassen, bis die überstehende Lösung rein hellrot erscheint. Inzwischen hat sich am Boden der Schale eine dunkelbraune Schicht gebildet, die abfiltriert und in Äther gelöst wird. Die Ätherlösung wird dann wieder in Alkohol eingegossen und stehen gelassen bis zur Hellrotfärbung der überstehenden Lösung. Das nun zurückbleibende dunkelbraune

oder dunkelblaue Pulver wird abfiltriert und auf dem Filter vorsichtig so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis der Alkohol rein bläulich und ohne bräunlich olivgrünen Stich abläuft. Durch nochmaliges Lösen in Äther und Ausfallenlassen aus Alkohol erhält man die Verbindung rein als ein nach dem Trocknen blauschwarzes samtiges Pulver, das sich in Lösungsmitteln mit blauer Farbe löst; besonders schön ist die tiefblaue Farbe der Benzollösung. Starke Salzsäure fällt aus der alkoholischen Lösung ein blaues Pulver; starke Schwefelsäure färbt ihn bräunlich. Versetzt man die alkoholische Lösung mit starkem Ammoniak, so wird sie eigentümlich milchig blau; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine bräunlich olivgrüne Lösung. Schmelzp. unscharf gegen 200°.

0,107 g, 0,1036 g Substanz gaben 0,3195 g, 0,3088 g CO_2 und 0,046 g, 0,0433 g H_2O.

0,6421 g Substanz verbrauchten 12,8 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{84}H_{56}O_{11}$:		Gefunden:
C	81,29	81,43	81,29 %
H	4,51	4,77	4,64 „
$2CH_3.COOH$	9,67	—	11,96 „.

m-Tetra-2,6-dioxytritan-IIV-ol-IIIII-essigsäure XX.

Die oben erwähnten hellroten Alkohollösungen scheiden bei weiterem Verdunsten einen rotgefärbten, feinnadeligen Niederschlag ab, der nach dem Trocknen auf Ton vorsichtig mit kaltem Äther gewaschen wird; dabei bleibt ein Teil ungelöst und fast weiß zurück. Er wird in kaltem Aceton gelöst und die Lösung in Alkohol gegossen. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten feine weiße Nädelchen ab, die bei 222° bis 224° schmelzen. Sie färben sich mit starker Salzsäure und Schwefelsäure nicht.

0,1088 g Substanz gaben 0,3162 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

0,5269 g Substanz verbrauchten 0,2 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{80}H_{58}O_{12}$:	Gefunden:
C	79,33	79,26 %
H	4,79	4,92 „
$OCH_3.COOH$	0	0,22 „.

Diacetylverbindung δ (Formel XII d).

Gießt man die von der vorigen Verbindung abfiltrierte Ätherlösung in Alkohol, so scheiden sich aus dem Alkohol

beim Verdunsten durch eine Verunreinigung mehr oder weniger rotgefärbte Nadeln ab, die nach dem Trocknen unscharf zwischen 180° und 190° unter Aufschäumen schmelzen. Der Körper färbt sich mit starker Salz- und Schwefelsäure nicht.

0,1066 g Subst. gaben exsikkatortrocken 0,3032 g CO_2 u. 0,0505 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{12} + 2C_2H_5.OH$:		Gefunden:
C	77,42	77,57 %
H	5,37	5,26 „ .

0,1098 g, 0,1128 Substanz gaben wasserbadtrocken 0,3176 g, 0,3259 g CO_2 und 0,0532 g, 0,0538 g H_2O.

1,4784 g Substanz verbrauchten 22,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

Ber. für $C_{30}H_{26}O_{11} + 2C_2H_5.OH$:		Gefunden:	
C	78,50	78,87	78,79 %
H	5,21	5,38	5,38 „
$2CH_3.COCH$	9,34	—	9,13 „ .

Dianhydroverbindung der Diacetylverbindung δ. (Formel XIX.)

Kocht man die Diacetylverbindung δ längere Zeit in alkoholischer Lösung, so erhält man beim Verdunsten die Dianhydroverbindung, die ebenfalls zwischen 180° und 190° schmilzt.

0,1109 g Substanz gaben 0,3298 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.

Ber. für $C_{30}H_{22}O_9 + 2C_2H_5.OH$:	Gefunden:
C	80,71	81,10 %
H	5,12	5,55 „ .

Die drei letzten Acetylverbindungen spalten bei sehr starkem Erhitzen Essigsäure ab; der rote oder braune Tritanonäther wird dabei nicht gebildet.

Tetracetylverbindung des Diäthers (Formel XIII).

Zur Darstellung der Benzolverbindung des Diacetyldiäthers (s. S. 391) wurde der Rückstand der letzten 200 ccm Ätherpetrolätherlösung in kaltem Benzol aufgenommen und die ungelöst bleibende Benzolverbindung abfiltriert. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis in dem Lack, der nach dem Verdunsten des Benzols verbleibt, keine Kristallnadeln mehr eingebettet sind. Dieser Lack wird dann in wenig Äther oder Benzol kalt gelöst und in Petroläther oder Benzin hineinfiltriert. Dabei entsteht ein gelblich gefärbter meist amorpher Niederschlag; einmal wurde der Körper aus Ätherpetrolätherlösung auch in weißen Warzen, die beim Durchschneiden fiedrig kristallinischen Bau zeigten, erhalten. Er sintert bei 115°,

schmilzt dann langsam, wird zähflüssig und schmilzt gegen 190° zum zweiten Male. Längere Zeit über 200° erhitzt, geht er unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid in den braunen Tritanonäther über.

1. 0,0952 g, 0,1119 g, 2. 0,1056 g, 3. 0,2369 g Substanz gaben 0,2713 g, 0,3199 g, 0,2999 g, 0,6781 g CO_2 und 0,0416 g, 0,0531 g, 0,0466 g, 0,1047 g H_2O.

	Berechnet für $C_{34}H_{32}O_{14}$:	Gefunden: 1.		2.	3.
C	77,89	77,72	77,96	77,45	78,06 %
H	4,78	4,85	5,20	4,90	4,91 „.

1. Ätherpetroläther amorph.
2. Benzolbenzin amorph.
3. Ätherpetroläther kristallinisch.

$7_I 2_I$-Anhydrotetracetylverbindung des Diäthers (Formel XIV).

Gießt man die Ätherlösung der Tetracetylverbindung in Alkohol, so kristallisiert aus der Alkohollösung eine um ein Wasser ärmere Verbindung aus. Sie läßt sich aus viel heißem Benzin umkristallisieren, scheidet sich aber daraus, ebenso wie aus Alkohol, als gelblich-weißes sandiges Pulver (u. d. M. Kügelchen) aus. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die Tetracetylverbindung. Mit starker Salzsäure und starker Schwefelsäure färbt sich der Körper braunviolett; doch erfolgt die Umwandlung der Acetylverbindung in die Oxoniumsalze des braunen Tritanonäthers viel langsamer als die entsprechende Oxoniumsalzbildung bei der α-, β- und γ-Diacetylverbindung.

0,1002 g, 0,1394 g, 0,1536 g Substanz gaben 0,2897 g, 0,4036 g, 0,4444 g CO_2 und 0,0461 g, 0,0603 g, 0,071 g H_2O.

1,0772 g Substanz verbrauchten 27,4 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{34}H_{16}O_{18}$:	Gefunden:		
C	78,99	78,85	78,96	78,90 %
H	4,70	5,11	4,80	5,13 „
$3CH_3.COOH$	14,10	15,26	—	— „.

Acetylierung von E. U. mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

10 g E. U. werden mit 120 g Essigsäureanhydrid und mit oder ohne 20 g Natriumacetat $^1/_2$—$1^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Der Zusatz des Natriumacetats und das längere Kochen vermindern die Ausbeute an der Pentacetyl-

verbindung und erhöhen die an der Hexacetylverbindung. Die Lösung wird in 1 l Wasser gegossen; die ausgeschiedene Masse verwandelt sich bald in ein kaffeebraunes, krümeliges Pulver, das abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

$7_I 2_I$-Anhydropentacetylverbindung des Triäthers (Formel XVI).

Das lufttrockne Pulver wird zunächst mit 200 ccm, das Ungelöste nochmals mit 100 ccm Äther geschüttelt und die Lösung abfiltriert. (Verarbeitung derselben s. unten). Zur Reinigung wird die ungelöst gebliebene Anhydropentacetylverbindung zunächst im Soxhletapparat mit Alkohol oder Aceton, in denen sie schwer löslich ist, etwa 9—10 Stunden lang ausgezogen. In dem Alkohol bleiben die Verunreinigungen gelöst, während der Körper beim Erkalten auskristallisiert. Im Extraktionsfilter bleibt der größere Teil ungelöst zurück; er wird durch heißes Chloroform, worin die Verbindung ziemlich leicht löslich ist, in Lösung gebracht, und die Chloroformlösung mit dem gleichen Raumteil Alkohol versetzt. Beim Verdunsten scheidet sich die Anhydropentacetylverbindung in schönen gelben bis rotgelben Blättchen ab. Die Blättchen sind fast quadratisch; an den größeren ist häufig eine Ecke abgeschnitten, seltener zwei. Von den Triätherkristallen sind die Blättchen kaum zu unterscheiden. Schmelzpunkt 247°. Bei starkem Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Essigsäure abgespalten. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren lebhaft grün. In wäßriger Kalilauge ist die Verbindung unlöslich; doch wird sie bei längerm Kochen unter Übergang in das schwer lösliche dunkelrote Kalisalz des Triäthers langsam verseift. Mit starker Salzsäure übergossen, bleiben die Kristalle gelb; mit reiner Schwefelsäure übergossen, färben sie sich braunviolett (Unterschied von Triäther). Die Verbindung ist dreibasisch, die Oxoniumsalze sind gelb.

0,1262 g, 0,1254 g Substanz gaben 0,3675 g, 0,3652 g CO_2 und 0,0542 g, 0,0536 g H_2O.

1,2592 g, 0,9835 g Substanz verbrauchten 39,5 ccm, 30,8 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{88}H_{80}O_{18}$:	Gefunden:	
C	79,38	79,41	79.42 %
H	4,61	4,77	4,69 „
$4CH_3.COOH$	18,46	18,86	18,78 „.

Pentacetylverbindung des Triäthers (Formel XV).

Die bei der Darstellung der Anhydropentacetylverbindung erhaltene Ätherlösung wird im Scheidetrichter einige Male mit Wasser gut durchgeschüttelt, um anhaftendes Essigsäureanhydrid zu entfernen, und dann mit etwa 100 ccm Alkohol vermischt. Der nach dem freiwilligen Verdunsten hinterbliebene Rückstand wird in etwa 100 ccm Äther nochmals gelöst, rasch filtriert und in einem geschlossenen Gefäß 24 Stunden lang stehen gelassen. Aus dem Äther scheiden sich gelbe hexagonale Blättchen aus.[1])

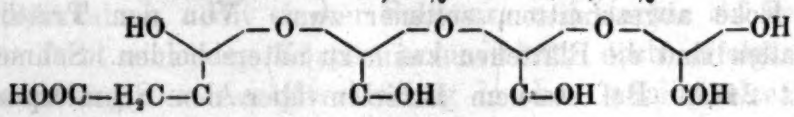
Das Filtrat davon wird in den gleichen Raumteil Alkohol gegossen. Am Boden der Kristallisierschale scheidet sich zunächst ein einheitliches braunes Pulver ab, das abfiltriert und

---

[1]) Die gelben Blättchen aus drei Darstellungen wurden analysiert, ergaben aber dreimal verschiedene Zahlen. Vermutlich handelt es sich um drei verschiedene Formen der gelben Verbindung, die auch bei der Verseifung der Pentacetylverbindung erhalten wurde und denen vielleicht folgende Formeln zukommen. (Vergl. Formel VIII).

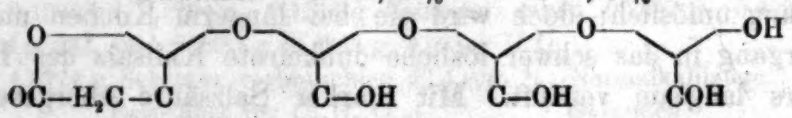
$C_{78}H_{54}O_{10}$.

Berechnet: C 81,39 % H 4,69 %.



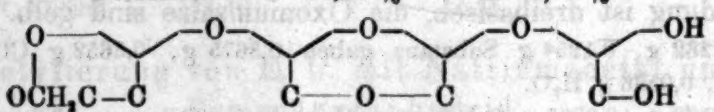
$C_{78}H_{52}O_9$.

Berechnet: C 82,68 % H 4,59 %.



$C_{78}H_8O_8$.

Berechnet: C 84,02 % H 4,48 %.



0,1064 g, 0,1132 g, 0,1117 g Substanz gaben 0,3183 g, 0,3435 g, 0,3429 g CO_2 und 0,0448 g, 0,0469 g, 0,0443 g H_2O.

	Gefunden:		
C	81,58	82,75	83,72 %
H	4,67	4,60	4,40 „.

mit wenig Alkohol vorsichtig gewaschen wird. Das Pulver wird nochmals aus Äther und Alkohol umkristallisiert.

0,1335 g, 0,1132 g Substanz gaben 0,3834 g, 0,3255 g CO_2 und 0,0578 g, 0,0515 g H_2O.

	Berechnet für $C_{86}H_{62}O_{14}$:	Gefunden:	
C	78,30	78,33	78,42 %
H	4,70	4,81	5,05 „.

$7_I 2_I$-Anhydrohexacetylverbindung des Diäthers (Formel XVII).

Die von der braunen Pentacetylverbindung abgegossene Alkohollösung wird so lange stehen gelassen, bis sie eine rein rote Färbung ohne braungrünen Stich angenommen hat; dann wird die Lösung abfiltriert und in der Kälte auf 10—15 ccm eingeengt. Dabei scheidet sich die Hexacetylverbindung als körnige, durch eine Verunreinigung rötlich gefärbte Masse ab. (U. d. M. verzweigte perlschnurartige Gebilde.) Zur Reinigung kann der Körper aus viel kochendem Benzin umkristallisiert werden; das aus dem Benzin ebenfalls perlschnurartig ausgefallene Pulver wird nochmals mit Äther und Alkohol behandelt; man erhält dann den Körper fast weiß. Der Rückstand der oben erwähnten 10—15 ccm Mutterlauge ist ebenfalls fast farblos, enthält aber neben der Hexacetylverbindung noch etwas Benzoësäure. Die aus Alkohol auskristallisierende Verbindung schließt ein Molekül Kristallalkohol ein, das bei Wasserbadwärme haften bleibt. Der Körper sintert bei 115° unter geringem Schäumen; oberhalb 160° beginnt von neuem Gasentwicklung. Bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur geht der Körper unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid zum Teil in den braunen Tritanonäther über. Mit starker Salz- und Schwefelsäure färbt sich die Verbindung braunviolett.

0,1517 g, 0,1189 g Substanz gaben 0,4258 g, 0,3348 g CO_2 und 0,0710 g, 0,0532 g H_2O.

0,4797 g Substanz verbrauchten 16,6 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Ber. für $C_{88}H_{64}O_{15} + C_2H_5OH$:	Gefunden:	
C	76,81	76,55	76,79 %
H	4,97	5,20	4,97 „
$5CH_3.COOH$	21,33	20,76	— „.

Acetylierung von E. U. in Gegenwart von Zinkstaub. $7_I 2_I, 7_{II} 2_{II}, 7_{III} 2_{III}$-Trianhydrooktacetylverbindung des Oktohydrodiäthers (Formel XVIII).

10 g E. U., 20 g Natriumacetat, 30 g Zinkstaub, 150 g Essigsäureanhydrid werden eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht; sonst wird wie bei der Acetylierung ohne Zinkstaub verfahren (s. S. 402). Aus der Ätheralkohollösung wird jedoch der Äther nicht durch Verdunstenlassen, sondern durch Abdestillieren auf dem Wasserbad verjagt. Verwendet man viel Alkohol (etwa 500 ccm), so erhält man zunächst rein weiße, körnig kristallinische Ausscheidungen; durch wiederholtes Einengen erhält man neue Mengen, die dann meist gelblich gefärbt sind. Die Abscheidungen werden an der Luft getrocknet und mit wenig kaltem Äther behandelt. Dabei bleibt ein kleiner Teil ungelöst, der nun in wenig kaltem Benzol aufgenommen und in Alkohol hineinfiltriert wird. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten farblose spießige Kristalle ab, die bei 174° schmelzen.

0,1234 g, 0,1072 g Substanz gaben 0,3512 g, 0,3059 g CO_2 und 0,0578 g, 0,0466 g H_2O.

	Berechnet für $C_{32}H_{72}O_{18}$:	Gefunden:	
C	77,96	77,61	77,82 %
H	5,08	5,20	4,83 „ .

Wiederholt man das eben angewandte Verfahren, so erhält man aus Alkohol immer wieder ein Gemenge, von dem ein kleiner Teil in Äther unlöslich ist. Offenbar erfolgt durch den Alkohol eine teilweise Umlagerung einer niedriger schmelzenden isomeren Verbindung in die Verbindung vom Schmelzpunkt 174°. Das niedriger schmelzende Isomere erhält man, wenn man die Ätherlösung nach dem Abfiltrieren der höher schmelzenden in Alkohol gießt und nun verdunsten läßt. Häufig scheidet sich dabei zunächst eine zähe, klebrige Masse ab (auch aus der ursprünglichen Essigsäureanhydridkochung wird das Gemisch meist klebrig-zäh ausgefällt); über diese Masse schichtet sich dann eine körnig-weiße Ausscheidung, die sich leicht abkratzen läßt. Man kristallisiert am besten die beiden Abscheidungen getrennt um und schüttelt die Ätherlösung der klebrigen Masse zunächst noch einmal mit Wasser durch. Der Körper enthält Kristallalkohol, der auf dem

Wasserbad entweicht. Die exsiccatortrockne Substanz schmilzt bei 104°—105°, die auf dem Wasserbad getrocknete bei 120°—125°.

0,1347 g, 0,1232 g, 0,1868 g Substanz gaben 0,3844 g, 0,3521 g, 0,5395 g CO_2 und 0,0601 g, 0,0546 g, 0,0876 g H_2O.

1,0583 g Substanz verbrauchten 55,4 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Berechnet für $C_{92}H_{72}O_{18}$:	Gefunden:		
C	77,96	77,82	77,94	78,13 %
H	5,08	4,95	4,92	5,25 „
$8CH_3.COOH$	33,89	31,40	—	— „.

Als einmal eine der ersten aus viel Alkohol ausgeschiedene Mengen in Benzol gelöst und in Alkohol gegossen wurde, schieden sich aus der Lösung farblose Kriställchen ab, die scharf bei 242° schmolzen. Die Analyse ergab Zahlen, die auf eine der Trianhydroverbindung entsprechende Dianhydroverbindung stimmten.

0,0777 g Substanz gaben 0,2197 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.

	Berechnet für $C_{92}H_{74}O_{16}$:	Gefunden:
C	76,98	77,11 %
H	5,16	5,16 „.

Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen entwickeln die Oktoacetylverbindungen einen starken aromatischen spiräenartigen Geruch, der jedoch verschieden ist von dem Geruch, der bei der Verseifung von E. U. entsteht. Tritanonäther werden dabei nicht gebildet. Starke Salz- und Schwefelsäure färben den Körper nicht.

Einige Gramm der farblosen Isomeren wurden bei gelindem Vacuum trocken destilliert. Das wenige übergegangene Öl wurde in Äther gelöst und der Äther mit Soda und Kalilauge durchgeschüttelt. Im Äther bleibt etwas Diphenylmethan; in die Soda gehen Essig- und Benzoësäure. Die blaufluorescierende Kalilauge enthält den Träger des spiräenartigen Geruchs, der aus Alkohol umkristallisiert, gegen 135° schmolz, vermutlich aber noch nicht rein war.

Sämtliche Acetylverbindungen mit Ausnahme der Diacetylverbindungen lösen sich in kochendem alkoholischem Kali mit blaustichig roter Farbe und grüner Fluorescenz. Auf Zusatz von Wasser bleibt die Lösung klar.

Oxoniumsalze.

Angewandte Säurelösungen: 100 g reine starke Salzsäure in 200 g Alkohol.

10 g reine Schwefelsäure in 200 g Alkohol.

50 g kristallisierte Phosphorsäure in 200 g Alkohol.

Wo nichts Näheres angegeben, sind die Salze in der gleichen Weise wie die E. U.-Salze dargestellt.

Salzsaures E. U.

1 g E. U. wird in 70 g Salzsäurelösung (s. o.) auf dem Wasserbad eben gelöst und rasch filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich die feinen hellgelben Nadeln des Salzes aus. Das Salz wird auf dem Filter zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im leergepumpten Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Das Salz läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren. Gegen 200° geht die Salzsäure weg unter Rückbildung von E. U.

0,1884 g, 0,2701 g Substanz gaben 0,5075 g, 0,7483 g CO_2 und 0,087 g, 0,108 g H_2O.

0,3687 g, 0,2094 g Substanz gaben 0,1293 g, 0,0512 g AgCl.

	Berechnet für $C_{78}H_{54}O_{10} + 2HCl + H_2O$:	Gefunden:	
C	75,54	75,46	75,55 %
H	4,68	4,66	4,44 „
Cl	5,73	5,79	6,10 „ .

Schwefelsaures E. U.

1 g E. U. wird in 70 g Schwefelsäuremischung kalt gelöst und sofort filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich ein gelbes Kristallpulver aus (u. d. M. rhombische Blättchen). Schmelzpunkt gegen 260°.

0,1572 g, 0,1869 g Substanz gaben 0,3908 g, 0,4626 g CO_2 und 0,0589 g, 0,0743 g H_2O.

0,3579 g Substanz gaben 0,1157 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{78}H_{54}O_{10} + 2H_2SO_4 + 2H_2O$:	Gefunden:	
C	67,63	67,80	67,50 %
H	4,47	4,22	4,42 „
S	4,62	4,44	— „ .

Das phosphorsaure Salz kristallisiert nicht und läßt sich sehr schwer von anhaftender Phosphorsäure reinigen. Äußerst feines gelbes Pulver.

Pikrinsaures E. U.

2 g E. U. werden in 15 g einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol warm gelöst und rasch filtriert. Kadmiumgelber Niederschlag (u. d. M. rhombische Blättchen). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol. Sehr schwer löslich in Äther. Fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Pikrat bei 135° bis 140°.

Acetylchloridverbindung E. U.

0,5 g E. U. werden in einem Kölbchen mit 20 g Acetylchlorid übergossen, das Kölbchen rasch einmal herumgeschwenkt und die Lösung sofort durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriert. Aus der braunroten Lösung scheidet sich die Acetylchloridverbindung unmittelbar darauf als gelbes kristallinisches Pulver aus, das abfiltriert und ohne gewaschen zu werden, getrocknet wird. Der Körper ist sehr unbeständig und verändert sich schon im Exsiccator unter fortwährendem Steigen des Kohlenstoffgehaltes; der Chlorgehalt fällt merkwürdigerweise nicht gleichzeitig. Auf dem Wasserbad gibt der Körper das ganze Acetylchlorid wieder ab und geht in E. U. zurück. Die andern Salze von E. U. sind auf dem Wasserbad vollkommen beständig. Die Untersuchung des Körpers wird noch fortgesetzt werden, da es bis jetzt nicht gelang, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen der Körper sicher in konstanter Zusammensetzung erhalten wird. Verfahren, die ein- oder zweimal ganz richtige C-, H- und Cl-Zahlen lieferten, versagten ein drittes und viertes Mal und gaben Unterschiede bis zu 3%. Essig- und Salzsäure sind qualitativ leicht nachzuweisen

Acetylchloridverbindung einige Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt.

0,1435 g Subsanz gaben 0,4289 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

	Berechnet für $C_{78}H_{54}O_{10}$:	Gefunden:
C	81,39	81,51 %
H	4,69	4,70 „.

Dimethylsulfatverbindung E. U.

5 g E. U. werden in 30 g auf dem Wasserbad erhitztes Dimethylsulfat eingetragen und 10 Minuten lang unter zeitweisem Schütteln erwärmt. Nach dem Erkalten wird scharf

abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet. Eigentümlich mattglänzendes, braungelbes kristallinisches Pulver. Aus dem mit Alkohol verdünnten Dimethylsulfatfiltrat scheidet sich beim Stehen eine geringe Menge glänzender violetter Nadeln aus; ein Teil von E. U. ist also in den roten Tritanonäther bezw. sein Salz umgewandelt worden.

0,1138 g Substanz gaben 0,2976 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.
0,1149 g, 0,1091 g Substanz gaben 0,0416 g, 0,0396 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{78}H_{54}O_{10} + 2(CH_3)SO_4$:		Gefunden:	
C	70,18	70,32	— %
H	4,70	4,69	— „
	4,56	5,02	4,98 „.

Salzsaurer Triäther.

Der größte Teil des Salzes fällt vor dem Filtrieren aus. Schöne, durchsichtige, braungelbe Nadeln mit grünlichblauem Oberflächenschimmer.

0,2181 g, 0,1648 g Substanz gaben 0,0762 g, 0,0578 g AgCl.

Berechnet für $C_{76}H_{52}O_9 + 3HCl$:		Gefunden:	
Cl	8,75	8,64	8,67 %.

Schwefelsaurer Triäther.

Schöne, rechteckige, rotgelbe Blättchen mit grünlichblauem Oberflächenglanz. Analysensubstanz 1. Säuert man die mit dem gleichen Raumteil Wasser verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung des Triäthers mit verdünnter Schwefelsäure an, und filtriert rasch, so fällt das schwefelsaure Salz in goldgelben, glänzenden, viereckigen Blättchen aus, die noch mit Wasser gewaschen werden. Analysensubstanz 2.

0,155 g, 0,162 g Substanz gaben 0,044 g, 0,0428 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{76}H_{52}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2SO_4$:		Gefunden:	
S	3,82	3,89	3,62 %.

Phosphorsaurer Triäther.

1 g Triäther wird in 50 g Phosphorsäuremischung auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert; der größte Teil geht in Lösung. Das Filtrat wird eben bis zur Trübung mit Wasser versetzt uud rasch filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Salz allmählich in braungelben undeutlich kristallinischen Körnern aus.

0,1074 g Substanz gaben 0,0138 g $Mg_2P_2O_7$.

	Ber. für $C_{76}H_{52}O_9 + 1\frac{1}{2} H_3PO_4$:	Gefunden:
P	3,70	3,58 %.

Acetylchloridverbindung des Triäthers.

Gelbes feines Kristallpulver. Der größte Teil bleibt ungelöst auf dem Filter. Die analysierte Substanz ist zwei Tage lang im leergepumpten Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet.

0,1646 g Substanz gaben 0,054 g AgCl.

	Ber. für $C_{76}H_{52}O_9 + CH_3.COCl$:	Gefunden:
Cl	7,92	8,11 %.

Salzsaure Anhydropentacetylverbindung des Triäthers.

Feine gelbe Nadeln oder rhombische bräunliche Blättchen.

0,1050 g Substanz gaben 0,031 g AgCl.

	Berechnet für $C_{86}H_{80}O_{18} + 3HCl$:	Gefunden:
Cl	7,68	7,31 %.

Schwefelsaure Anhydropentacetylverbindung des Triäthers.

Braungelbe rechteckige Stäbchen.

0,1101 g, 0,1050 g Substanz gaben 0,0442 g, 0,0379 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{86}H_{80}O_{13} + 2\frac{1}{2} H_2SO_4$:	Gefunden:	
S	5,24	5,52	5,10 %.

Salzsaurer brauner Tritanonäther.

Von den Salzen der beiden Tritanonäther fällt ein großer Teil sofort aus, bleibt also auf dem Filter. Sehr fein pulveriger braunvioletter Niederschlag. U. d. M. bei 400facher Vergrößerung gleichmäßige wetzsteinförmige Blättchen.

0,1308 g Substanz gaben 0,0351 g AgCl.

	Berechnet für $C_{78}H_{48}O_7 + 2HCl$:	Gefunden:
Cl	6,07	6,63 %.

Schwefelsaurer brauner Tritanonäther.

Braunes kristallinisches Pulver.

0,1062 g Substanz gaben 0,0188 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{78}H_{48}O_7 + H_2SO_4$:	Gefunden:
S	2,68	2,43 %.

Ein anderes Mal wurde der Tritanonäther mit der Schwefelsäurelösung 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das erhaltene braunviolette kristallinische Salz wies doppelten Schwefelgehalt auf.

0,1052 g Substanz gaben 0,0360 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{76}H_{48}O_7 + 2H_2SO_4$:	Gefunden:
S	4,95	4,69 %.

Salzsaurer roter Tritanonäther.

Schöne, prachtvoll violettglänzende Nadeln. U. d. M. braune rechteckige Stäbchen. Die Lösung in Alkohol ist dunkelrot, in auffallendem Licht dunkelstahlblau. Bei zunehmender Verdünnung verschwindet die blaue Färbung ziemlich rasch und die Lösung erscheint auch im auffallenden Licht rot. Gegen 200° geht die Salzsäure weg. Die Oxoniumsalze des roten Tritanonäthers erhält man auch sehr schön, wenn man die alkoholische kochende Lösung der γ-Diacetylverbindung mit der betreffenden starken Säure versetzt.

0,2615 g, 0,1135 g Substanz gaben 0,0685 g, 0,0295 g AgCl.

	Berechnet für $C_{76}H_{48}O_7 + 2HCl$:	Gefunden:	
Cl	6,2	6,46	6,43 %.

Schwefelsaurer roter Tritanonäther.

Violettblaue Nadeln, u. d. M. rechteckige braune Stäbchen, meist etwas kürzer als das salzsaure Salz. In der Wärme wird keine Verbindung von höherem Schwefelsäuregehalt gebildet.

0,1464 g, 0,1418 g Substanz gaben 0,0294 g, 0,0308 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{76}H_{48}O_7 + H_2SO_4$:	Gefunden:	
S	2,73	2,75	2,98 %.

Phosphorsaurer roter Tritanonäther.

Violettblaue Nädelchen.

0,1088 g, 0,1084 g Substanz gaben 0,0404 g, 0,0520 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{76}H_{48}O_7 + \frac{1}{2}H_3PO_4$:	Gefunden:	
P	1,38	1,03	1,33 %.

Acetylchloridverbindung des roten Tritanonäthers.

Der rote Tritanonäther löst sich sehr leicht in Acetylchlorid; aus der Lösung fällt nichts aus. Läßt man die Lösung

bis zur Trockne verdunsten, so hinterbleibt ein blauer Lack. Dieser Lack wurde zerrieben und mit wenig kaltem Alkohol verrührt; der größte Teil geht in Lösung, beim Stehen scheidet sich die Acetylchloridverbindung (salzsaures Salz?) als blauschwarzes, körniges Pulver aus.

0,1499 g Substanz gaben 0,0384 g AgCl.

	Ber. für $C_{76}H_{48}O_7 + 2\,CH_3.CO.Cl$:	Gefunden:
Cl	5,77	6,33 %.

Dimethylsulfatverbindung des roten Tritanonäthers.

Violettblaues Pulver; aus dem mit Alkohol versetzten Dimethylsulfatfiltrat scheiden sich schöne violette Nädelchen ab.

0,109 g Substanz gaben 0,0203 g $BaSO_4$.

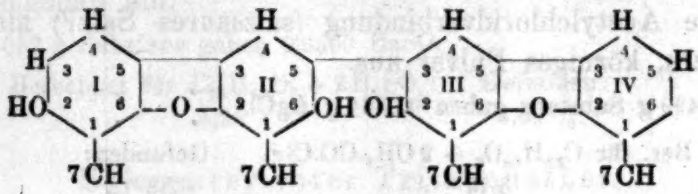
	Ber. für $C_{76}H_{48}O_7 + (CH_3)_2SO_4$:	Gefunden:
S	2,67	2,55 %.

Die Analysen der Oxoniumsalze wurden in der Weise ausgeführt, daß die Salze mit wäßriger 10—15 proz. Kalilauge kurze Zeit gekocht wurden; waren die Salze schwer benetzbar, so wurde Alkohol zugefügt. Ohne diesen Zusatz von Alkohol lassen sich besonders die Salze des roten Tritanonäthers manchmal stundenlang mit Kalilauge kochen, ohne die Mineralsäure vollständig abzugeben. Die Ausgangssubstanzen erhält man aus den Analysen unverändert zurück. Die salz-, schwefel- und phosphorsauren Salze sind gegen kaltes Wasser unempfindlich; auch kalte wäßrige Alkalilösungen greifen sehr langsam an. Durch kalte alkoholische Kalilauge, durch kochendes Wasser und durch heiße wäßrige Alkalilösung werden die Salze rasch zerlegt. Die Acetylchlorid- und die Dimethylsulfatverbindungen werden auch durch kaltes Wasser angegriffen.

Formeln.

m̄-Tetra-2,6-dioxytritan-$6_I 6_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther.

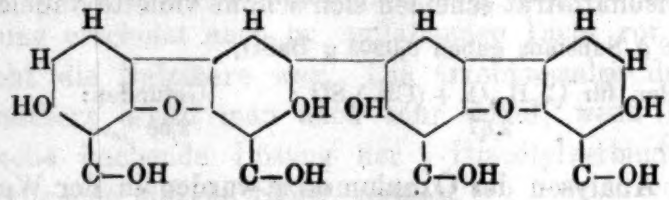
I



$C_{76}H_{54}O_8$. Farblos.

m̄-Tetra-2,6-dioxytritanol-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther. Diäther.

II

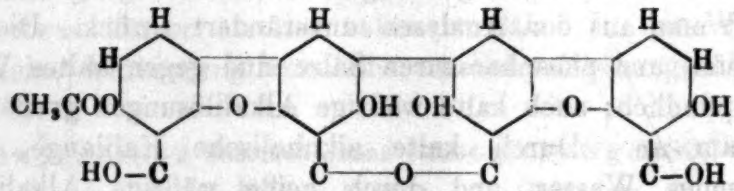


$C_{76}H_{54}O_{10}$. Farblos.

2_I-Acetoxy-m̄-tetra-2,6-dioxytritanol-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther-$7_{II} 7_{III}$-anhydrid.

E. U.

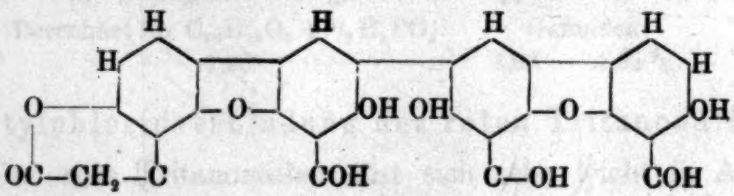
III



$C_{76}H_{54}O_{10}$. Gelbrot.

$2_I 7_I$-Anhydro-2-acetoxy-m̄-tetra-2,6-dioxytritanol-$6_I 2_{II}, 6_{III} 2_{IV}$-diäther (nicht dargestellt).

IV

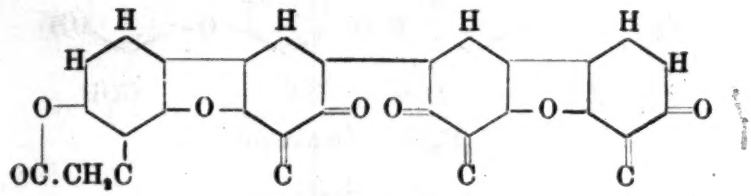


$C_{76}H_{54}O_{10}$.

$2_I 7_I$-Anhydro-2-acetoxy-m-tetra-2,6-dioxytritan-I-ol-II, III, IV-on-$6_I 2_{II}$, $6_{III} 2_{IV}$-diäther.

Brauner Tritanonäther.

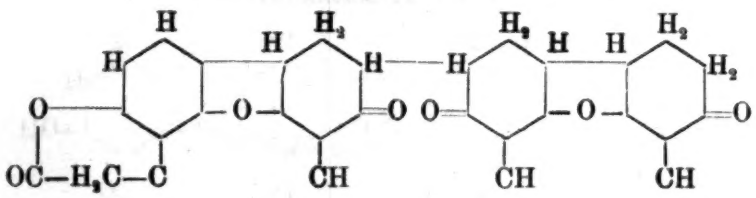
V



$C_{78}H_{48}O_7$. **Braun.**

Brauner Tritanonäther reduziert.

VI

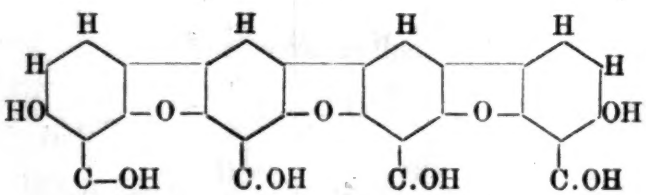


$C_{78}H_{60}O_7$. **Farblos.**

m-Tetra-2,6-dioxytritanol-$6_I 2_{II}$, $6_{II} 2_{III}$, $6_{III} 2_{IV}$-triäther.

Triäther.

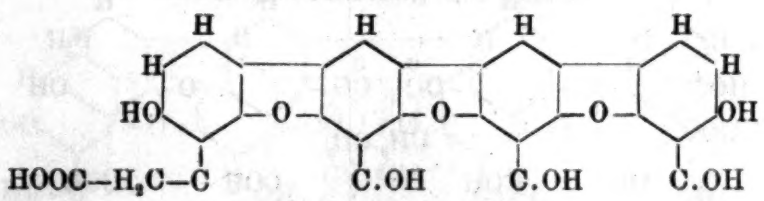
VII



$C_{78}H_{52}O_9$. **Gelbrot.**

m-Tetra-2,6-dioxytritan-II, III, IV-ol-I-essigsäure-$6_I 2_{II}$, $6_{II} 2_{III}$, $6_{III} 2_{IV}$-triäther.

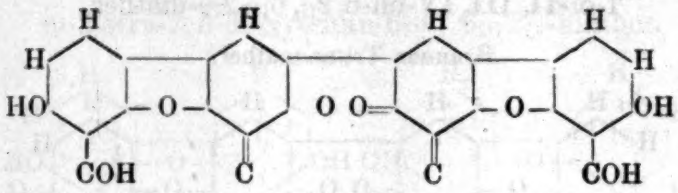
VIII



$C_{78}H_{54}O_{10}$. **Gelbrot.**

m-Tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-ol-II,III-on-$6_I 2_{II}$, $6_{III} 2_{IV}$-diäther.

IX

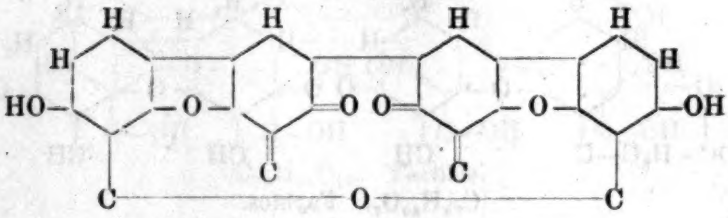


$C_{76}H_{50}O_8$. Dunkelrot.

m-Tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-on-II,III-ol-$6_I 2_{II}$, $6_{III} 2_{IV}$-diäther-$7_{II} 7_{III}$-anhydrid.

Roter Tritanonäther.

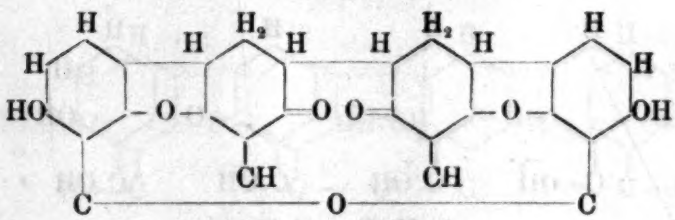
X



$C_{76}H_{48}O_7$.

Roter Tritanonäther reduziert.

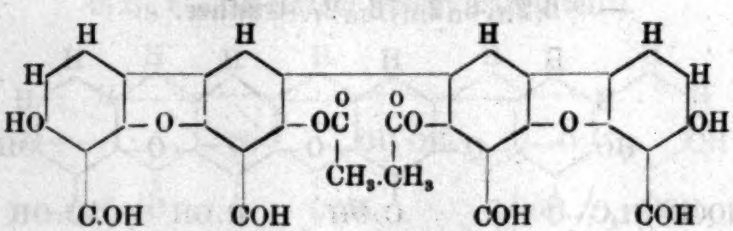
XI



$C_{76}H_{50}O_7$. Farblos.

Diacetylverbindung des Diäthers.

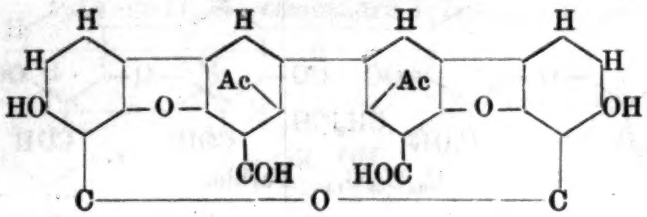
XII



$C_{80}H_{58}O_{12}$. Farblos.

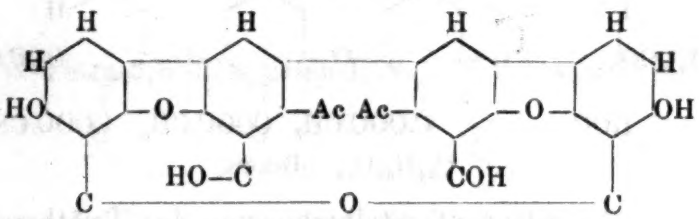
Diacetylverbindung *α*.

XII a



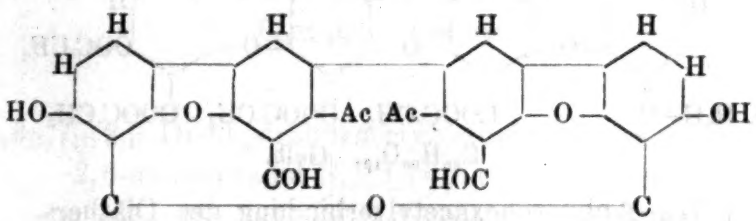
Diacetylverbindung *β*.

XII b



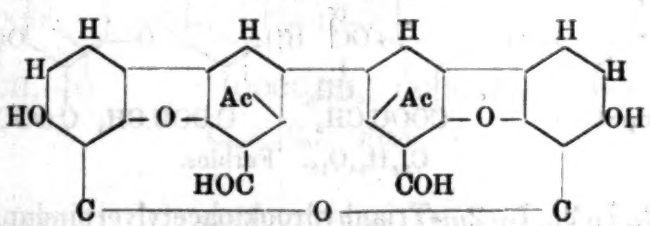
Diacetylverbindung *γ*.

XII c



Diacetylverbindung *δ*.

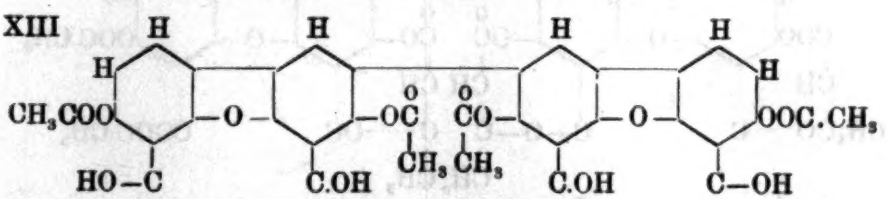
XII d



$C_{30}H_{26}O_{11}$. Farblos.

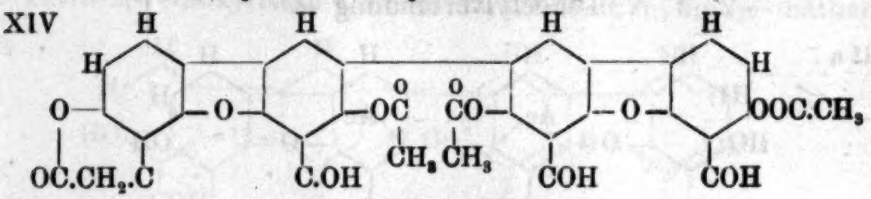
Tetraacetylverbindung des Diäthers.

XIII



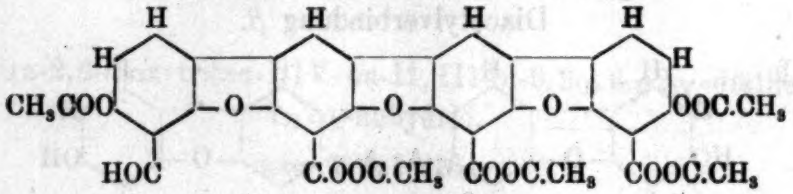
$C_{34}H_{32}O_{14}$. Farblos.

$7_I 2_I$-Anhydrotetracetylverbindung des Diäthers.

XIV 

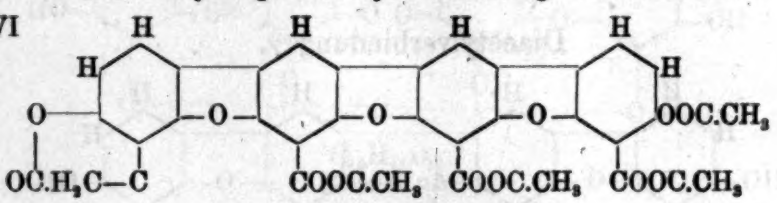
$C_{84}H_{60}O_{13}$. Farblos.

Pentacetylverbindung des Triäthers.

XV 

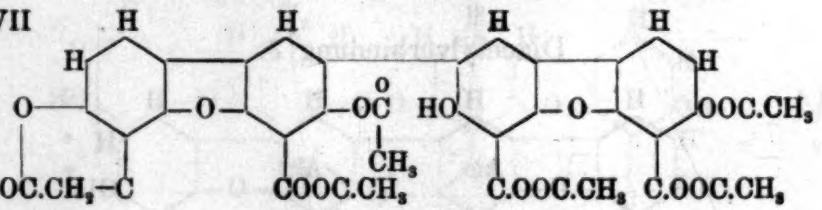
$C_{88}H_{82}O_{14}$. Braun.

$7_I 2_I$-Anhydropentacetylverbindung des Triäthers.

XVI 

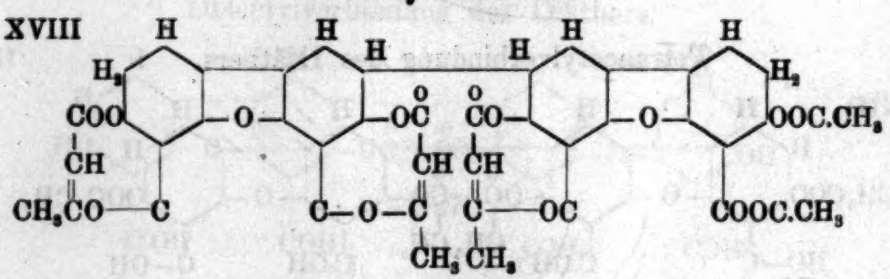
$C_{86}H_{60}O_{13}$. Gelb.

$7_I 2_I$-Anhydrohexacetylverbindung des Diäthers.

XVII 

$C_{88}H_{64}O_{15}$. Farblos.

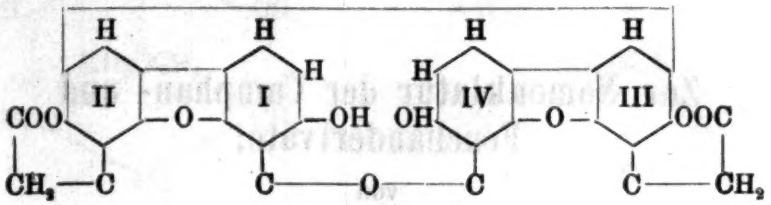
$7_I 2_I$, $7_{II} 2_{II}$, $7_{III} 2_{III}$-Trianhydrooktoacetylverbindung des Oktohydrodiäthers.

XVIII 

$C_{92}H_{72}O_{15}$. Farblos.

$7_{II}6_{II}, 7_{III}2_{III}$-Dianhydro-m̄-tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-ol-II,III-essigsäure-7_I7_{IV}-anhydrid.

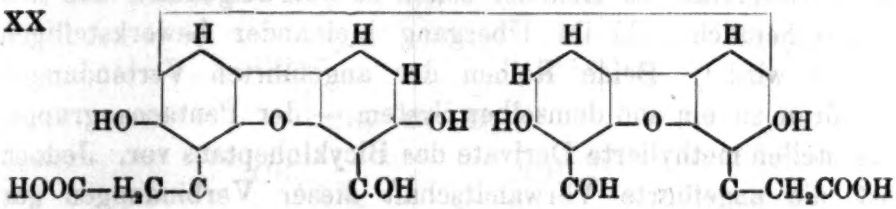
XIX



$C_{30}H_{22}O_9$. Farblos.

m̄-Tetra-2,6-dioxytritan-I,IV-ol-II,III-essigsäure.

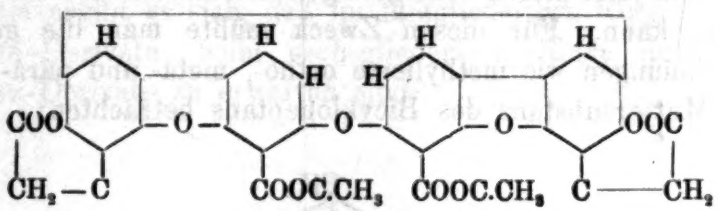
XX



$C_{30}H_{28}O_{12}$. Farblos.

$7_{II}6_{II}, 7_{III}2_{III}$-Dianhydrotetracetylverbindung des m̄-Tetra-2,6-dioxytritanol-II,I; I,IV; IV, III-triäthers.

XXI



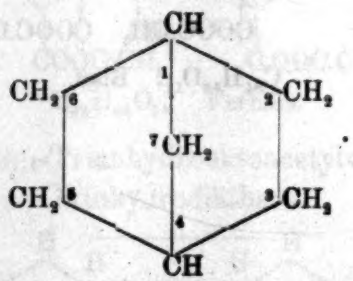
$C_{34}H_{30}O_{11}$. Blau.

Zur Nomenklatur der Camphan- und Fenchanderivate;

von

J. Kondakow.

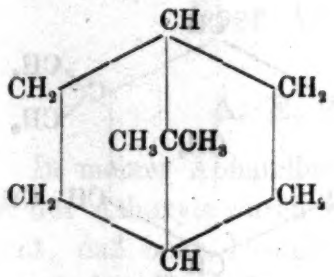
Gegenwärtig ist die nahe Beziehung der Bornyl- und Fenchylderivate zu einander schon so weit aufgeklärt, daß sich wahrscheinlich bald ihr Übergang ineinander bewerkstelligen lassen wird.[1]) Beide Reihen der angeführten Verbindungen gehören zu ein und demselben System — der Pentaceangruppe, sie stellen methylierte Derivate des Bicykloheptans vor. Jedoch ist die angeführte Verwandtschaft dieser Verbindungen gar nicht aus der jetzigen Nomenklatur ersichtlich, so daß viele Glieder derselben immer noch die alten, trivialen Bezeichnungen wie Camphan, Norcamphan, Fenchan, Norfenchan, Isocamphan, Norisocamphan usw. führen, ungeachtet dessen, daß man jetzt diesen Verbindungen eine rationellere Bezeichnung geben kann. Für diesen Zweck müßte man die genannten Verbindungen wie methylierte ortho-, meta- und para-Derivate der Muttersubstanz des Bicykloheptans betrachten:



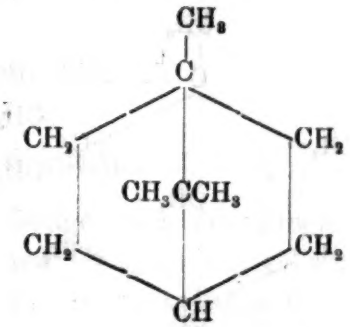
Ich schlage den Forschern auf diesem Gebiet folgende Nomenklatur für einige Derivate derselben vor:

---

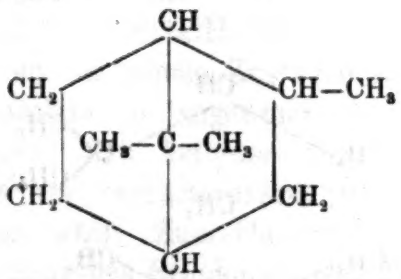
[1]) Wahrscheinlicher ist der Übergang der Fenchylderivate in Borneolderivate.



Norcamphan = Dimethyl-7,7-Bicykloheptan.

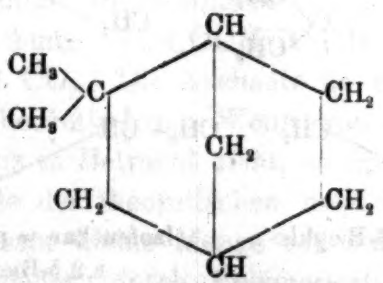


Camphan = ortho-Trimethyl-1,7,7-Bicykloheptan.



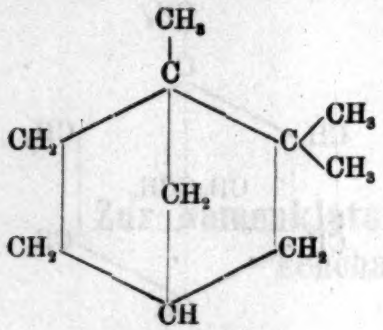
Dihydrofenchen = meta-Trimethyl-2,7,7-Bicykloheptan.

Dabei ergibt es sich, daß im fünfgliederigen Ringe ortho- und meta-Derivate, beim sechsgliederigen Ringe außerdem noch para-Derivate zu erwarten sind:

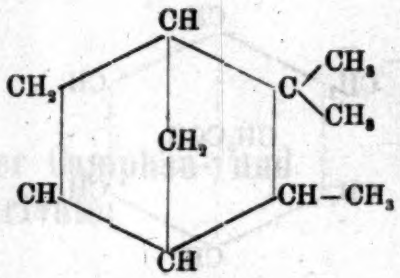


Norisocamphan = Dimethyl-2,2-Bicykloheptan.

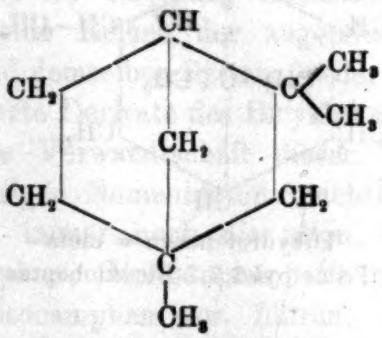
Von diesem Kohlenwasserstoff sind zwei ortho-, zwei meta- und ein para-Derivat zu erwarten:



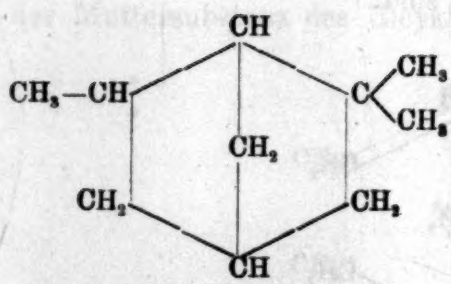
ortho-Trimethyl-
1, 2, 2-Bicykloheptan.



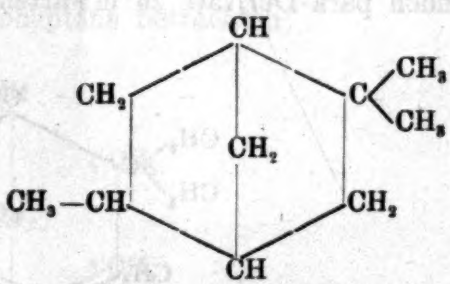
Isocamphan = ortho-Trimethyl-
2, 2, 3-Bicykloheptan = Ortho-
2, 2-Dimethyl-meta-3-methyl-
Bicykloheptan.



Fenchan = meta-Trimethyl-
2, 2, 4-Bicykloheptan.



meta-Trimethyl-2, 2, 6-Bicyklo-
heptan.



Isofenchan = para-Trimethyl-
2, 2, 5-Bicykloheptan.

Dorpat, 25. September 1906.

Über Äthylpropenyläther;

von

A. E. Tschitschibabin.

In meiner Abhandlung: „Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale usw.“[1]) habe ich schon erwähnt, daß beim Destillieren der $\beta\beta$-Diäthoxylisobuttersäure (Acetol der Formylpropionsäure), wie auch der β-Äthoxymethakrylsäure eine Substanz vom Siedep. 68°—72° erhalten wird, der ich wegen ihres Zerfalles bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren die Zusammensetzung des Äthylpropenyläthers $C_2H_5O—CH{=}CH.CH_3$ zuschrieb. Jetzt wurde die Substanz von mir in reinem Zustande erhalten, und deren Untersuchung bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

Es zeigte sich, daß bei der Destillation der Diäthoxylisobuttersäure nur verhältnismäßig wenig vom Äthylpropenyläther erhalten wird. Zum Hauptteil geht die Reaktion vor sich unter Bildung des Propionacetols. Sehr bequem aber wird Äthylpropenyläther durch Kochen der β-Äthoxyakrylsäure erhalten.

Wie ich schon a. a. O. nachgewiesen habe, zersetzt sich die β-Äthoxymethakrylsäure beim Kochen nur ziemlich langsam. Darum wurde die Zersetzung der Säure durch vorsichtiges Kochen im Kolben mit kleinem Dephlegmator, welcher mit gut gekühltem Kühler verbunden wurde, ausgeführt, wobei das Produkt allmählich überdestilliert. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $C_2H_5OCH{=}C(CH_3)COOH = C_2H_5O.CH{=}CH.CH_3 + CO_2$. Die Ausbeute an rohem Äther beträgt 70—80 % der theoretischen. Wenn man die große Flüchtigkeit der Substanz in Betracht zieht, so muß man anerkennen, daß die Ausbeute der theoretischen nahe kommt. Im Kolben bleibt nur eine sehr kleine Menge von dickem hochsiedendem Harz (wie es scheint, durch Polymerisation des Äthers entstanden) übrig.

Der auf obige Weise dargestellte Äther geht schon bei der ersten Destillation bei 68°—70° über. Mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 326 (1906).

trocknet, geht der Äther fast völlig bei 69° über. Die Analyse der Substanz gab die Zahlen, die der zugeschriebenen Zusammensetzung entsprechen.

0,3008 g Substanz gaben 0,7656 g CO_2 und 0,3154 g H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{10}O$:	Gefunden:
C	69,77	69,50 %
H	11,63	11,65 „ .

Das spez. Gewicht des Äthers — $d^0/_0 = 0{,}7951$; $d^{20}/_0 = 0{,}7754$. Für den isomere Äthylisopropenyläther gibt Faworsky[1]) $d^0 = 0{,}790$; $d^{20} = 0{,}769$ und Siedep. 62°—63°.

Der Äthylpropenyläther stellt eine leichtbewegliche, äußerst flüchtige wasserhelle Flüssigkeit dar, die sich mit Alkohol und Äther mischt. Er ist wenig löslich in Wasser, doch ziemlich hygroskopisch und gibt beim Trocknen mit Calciumchlorid nur ziemlich schwer die letzten Spuren Feuchtigkeit ab. Der Äther besitzt einen nicht sehr scharfen, den ungesättigten Verbindungen eigenen Geruch, der gleichzeitig an den Geruch des gewöhnlichen Äthers etwas erinnert. Beim anhaltenden Stehen wird der Geruch schärfer.

Als ungesättigte Substanz bindet der Äther heftig Brom und entfärbt schnell eine Kaliumpermanganatlösung. Das Produkt mit Brom stellt ein Öl dar, welches an der Luft infolge der Bildung von Bromwasserstoff raucht, wobei der zu Tränen reizende Geruch der halogenierten Aldehyde sich entwickelt. Wie ich schon früher (a. a. O.) gezeigt habe, wird Äthylpropenyläther durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht, besonders beim Erwärmen, in Propylaldehyd und Alkohol gespalten: $C_2H_5O - CH{=}CH \cdot CH_3 + H_2O = C_2H_5OH + CHO \cdot CH_2CH_3$. — Durch die beschriebenen Eigenschaften in Zusammenhang mit elementarer Zusammensetzung wird die Struktur des Äthers endgültig bestimmt.

Die β-Äthoxyakrylsäure zerfällt beim Kochen ebenfalls langsam unter Bildung von Kohlendioxyd und Äthylvinyläther, so daß, wie es scheint, diese Reaktion (Zerfall der β-alkoxylierten Säuren der Akrylsäurereihe) eine allgemeine Darstellungsweise der gemischten Äther von ungesättigten Alkoholen ermöglicht.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau,
Landwirtschaftliches Institut.

[1]) Journ. d. Russ. phys. chem. Ges. 20, 518; Ber. 21, 614 (1888).

Das Verhalten des Chloroforms zu Methylen- und Methenyl-Gruppen;

von

A. Kötz und W. Zörnig.

Bei der Beurteilung der Reaktionsfähigkeit des sogenannten acidifizierten Wasserstoffs in Methyl-, Methylen- und Methingruppen, die wie im Nitromethan, Acetessigester, Methantricarbonsäureesters usw. durch aktivierende Gruppen ($-NO_2$; $-CO-CH_3$; $-COOR$) beeinflußt werden, spielt die Fähigkeit seines Austausches durch Alkylreste eine bedeutende Rolle. So haben z. B. Methylierungsversuche von den genannten Verbindungen und anderen wie dem Sulfoessigester, Benzylcyanid, Desoxybenzoïn Aufschluß über die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen gegeben.

Alkylierungsversuche mit anderen Halogenalkylen, bei denen auch an einem Kohlenstoffatome sich nie mehr als ein Halogenatom befindet, ließen die Abhängigkeit der Reaktionskraft der Halogenatome von der sie tragenden Atomgruppen erkennen, zeigten z. B., daß Methyljodid sich in vielen Reaktionen etwa zehn Mal rascher umsetzt, als das Äthyljodid usw.

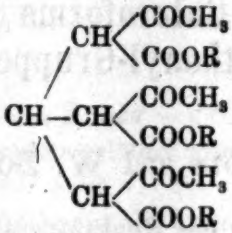
Uns interessierte das Verhalten einer Verbindung, die wie das Chloroform mehrere Halogenatome an einem Kohlenstoffatom aufweist, und zwar versuchten wir zu erkennen,

1. ob Verbindungen wie dem Acetonylaceton, Diketohydrinden, Malonitril, Desoxybenzoïn, Benzylcyanid die Befähigung zukommt, wie Acetessigester und Malonester mit Chloroform zu reagieren und
2. ob im Chloroform ein stufenweiser Ersatz des Halogens durch Verbindungen von Art der oben angeführten ermöglicht werden kann.

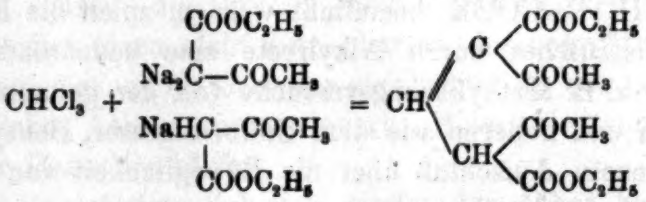
Oppenheim und Pfaff[1]) stellten Versuche an, um durch

[1]) Ber. 7, 929.

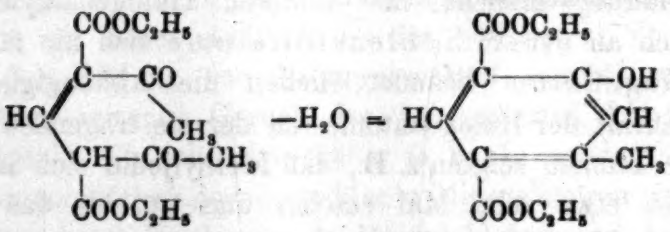
Einwirkung von 3 Molekülen Acetessigester auf 1 Molekül Chloroform bei Gegenwart von Natriumäthylat den Methantriacetessigester



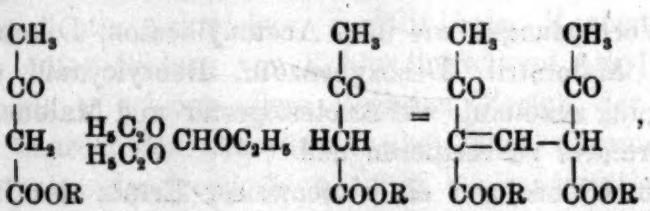
zu erhalten. Sie gelangten jedoch zu dem Metaoxyuvitinsäureester und erklärten sich den Reaktionsverlauf folgendermaßen:



Methenylbisacetessigester.



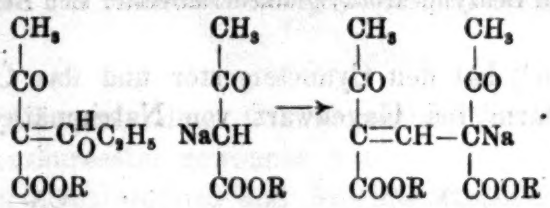
Das Zwischenprodukt, den Methenylbisacetessigester, erhielt später Claisen[1]) 1. beim Behandeln von 2 Mol. Acetessigester mit 1 Mol. Orthoameisenäther und 3 Mol. Essigsäureanhydrid in mäßiger Ausbeute:



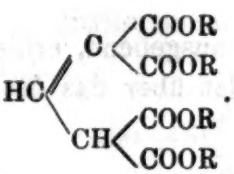
2. beim Zusammenmischen von alkoholischem Natracetessigester mit Äthoxymethylenacetessigester in reichlicher Menge

[1]) Ann. Chem. 297, 9.

und führte ihn durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat ziemlich glatt in metaoxyuvitinäthyläthersaures Natrium über:



Die Oppenheimschen Arbeiten veranlaßten Conrad und Guthzeit[1]) Chloroform auf Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat einwirken zu lassen. Durch Zusammenbringen von 2 Mol. Dinatriummalonsäureester und 1 Mol. Chloroform kamen sie zur Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters

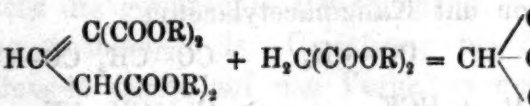


In geringer Menge konnten Guthzeit und Coutelle[2]) bei diesem Verfahren den Methantrimalonsäureester gewinnen, dessen Entstehung das Formelschema

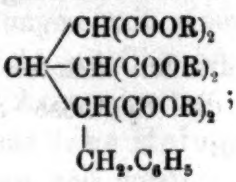
$$3\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CHCl_3 = 3\,NaCl + CH(CH[COOC_2H_5]_2)_3$$

veranschaulicht.

Anmerkung: Wir haben versucht, durch Anlagerung von Malonester an Dicarboxylglutaconsäureester zu diesem Ester zu gelangen:



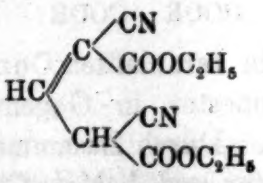
und zunächst, um die Wirkung des zu verwendenden Natriumäthylats infolge der Bildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureesters nicht abzuschwächen, den Benzyldicarboxylglutaconsäureester mittels Malonesters in den Methanmonobenzyltrimalonester überführen wollen:



[1]) Ann. Chem. 222, 249.
[2]) Dies. Journ. [2] 73, 57.

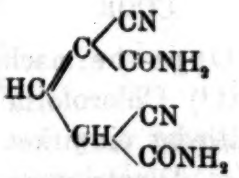
wir gaben die Versuche auf, da beim Isolieren der Produkte nach der Einwirkung der beiden Verbindungen neben nicht in Reaktion getretenem Malonester und Benzyldicarboxylglutaconsäureester sich Benzylmalonester vorfand.

Errera[1]) hat den Cyanessigester und das Cyanacetamid mit Chloroform bei Gegenwart von Natriumäthylat kondensiert und



α-γ-Dicyanglutaconsäure-diäthylester

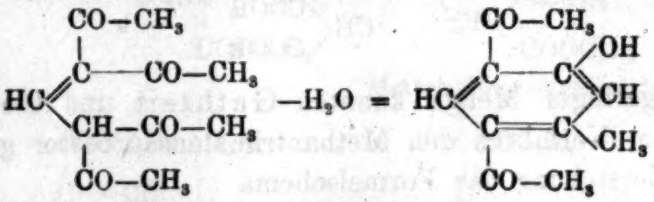
und



α-γ-Dicyanglutaconamid

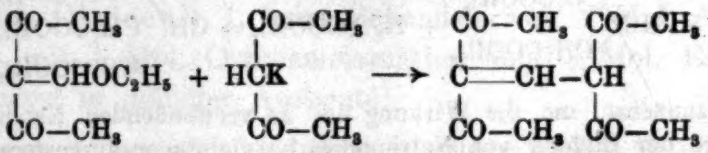
erhalten.

Vom Acetylaceton ausgehend, erhielten wir mittels Chloroform und Natriumäthylat über das Methenylbisacetylaceton



das 5-Oxy – 2,4-Diacetyl-1-Methylbenzol.

Diese Verbindungen hat Claisen[2]) erhalten, indem er das durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Acetylaceton bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gebildete Äthoxymethylenacetylaceton mit Kaliumacetylaceton



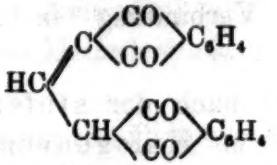
in das Methenylbisacetylaceton überführte, aus dem dann durch innere Kondensation die Umwandlung in das Benzolderivat gelang.

Aus dem Diketohydrinden konnten wir mittels Chloroform und Natriumalkoholat die Synthese des Methenylbisdiketohydrindens verwirklichen:

---

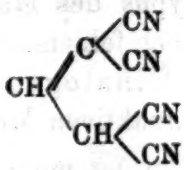
[1]) Chem. Centr. 1898, I, 29, 37.

[2]) Ann. Chem. 297, 69, 72.

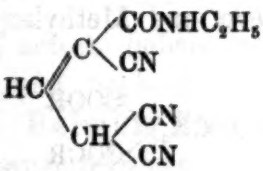


das Errera[1]) nach dem Claisenschen Verfahren mittels Orthoameisensäureester gewonnen hat.

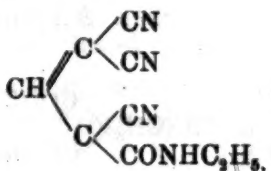
Malonitril, Chloroform und Natriumalkoholat führten anstatt zu dem von uns erwarteten Methenylbismalonitril



zu einem Methenylbismalonitrilmonoimidoäther



oder



Desoxybenzoin ließ sich bei Temperaturen bis ca. 100° nicht umsetzen, bei höheren Temperaturen wurde anstatt des Methenylbisdesoxybenzoïns das Stilben als ein Reduktionsprodukt des Desoxybenzoïns erhalten.

Im Benzylcyanid zeigten die in Betracht kommenden Wasserstoffatome dem Chloroform und Natriumäthylat gegenüber nicht die gewünschte Beweglichkeit.

Das Ausbleiben der Umsetzung bei den beiden letzten Verbindungen dürfte auf das Verhalten des zweiten Wasserstoffatomes zurückzuführen sein, das im Benzylcyanid nur schwer, im Desoxybenzoin nicht durch Alkylreste austauschbar ist.

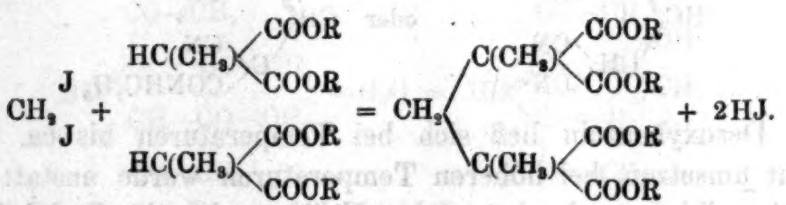
Aus den Ergebnissen der vorliegenden Versuche geht hervor, daß von Verbindungen mit einer „reaktiven Methylengruppe“ sich ein Teil nicht mit Chloroform kondensieren lassen, ein Teil analog dem Acetessigester und Malonester so in Reaktion tritt, daß sämtliche Halogenatome sich an der Umsetzung beteiligen und dabei in den meisten Fällen nur

[1]) Chem. Centr. 1903, I, 586.

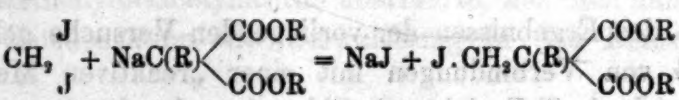
zwei Moleküle der Verbindung in Anspruch genommen werden.

Die zweite Frage nach der stufenweisen Ersetzbarkeit der Halogene in Halogenverbindungen, die an einem Kohlenstoff mehrere Halogenatome aufweisen, wurde durch Umsetzungen von Methyl-, Propyl- und Benzylmalonester mit Chloroform zu beantworten gesucht, und um ein vollständigeres Bild von dem Verhalten der Halogenalkyle zu Verbindungen vom Typus des Malon- und Acetessigesters zu erhalten, wurde ein noch fehlender Versuch zur Aufklärung über das Verhältnis der Dihalogenverbindungen mit der Gruppe —C(hlg)$_2$— zu „reaktiven Methingruppen“ ausgeführt.

Die bequeme Überführung monoalkylierter Malonester in Dialkylverbindungen mittels Halogenalkylen läßt eine leichte Umsetzung zwischen Alkylmalonestern und Methylenjodid erwarten:



Bischoff[1]) und später Auwers[2]) gelang auch nach dieser Methode die Darstellung der Dimethylglutarsäure, die Zelinsky[3]) früher analog mittels Methylenjodid und α-Cyanpropionsäureester gewonnen hatte. Guthzeit und Dressel[4]) berichten, daß ihnen der Versuch, die Diäthylglutarsäure über den Diäthyldicarboxylglutarsäureester aus Methylenjodid und Diäthylmalonester darzustellen, nicht gelang. Uns interessierte die Frage, ob und unter welchen Bedingungen nach der Gleichung



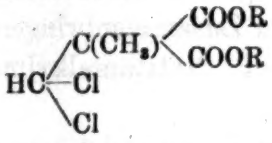
Jodmethylalkylmalonester zu gewinnen seien.

---

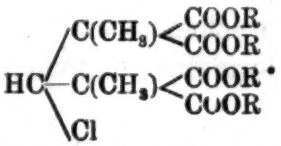
[1]) Ber. 23, 1465.
[2]) Ann. Chem. 285, 321.
[3]) Ber. 22, 2823.
[4]) Ann. Chem. 256, 192.

Die Bildung von Jodmethyl-äthyl-malonester ließ sich bei dem Einwirken von Methylenjodid auf Äthylmalonester erreichen.

Über die Einwirkung von Chloroform auf alkylierte Malonester liegen noch keine Untersuchungen vor. Von vornherein ist mit der Möglichkeit des Entstehens dreier Arten von Verbindungen zu rechnen, da 1, 2 oder 3 Atome Halogen ersetzt werden können:

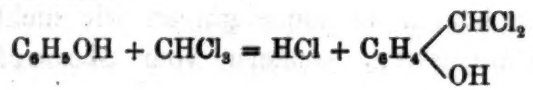


Dichlormethanmethylmalonester,

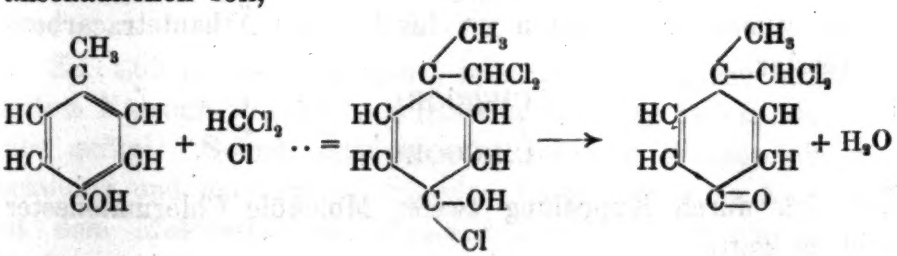


Monochlormethandimethylmalonester, $CH[C(CH_3)(COOR)_2]_3$ und Methantrimethylmalonester.

Die ersten haben wegen ihrer Beziehungen zu den Aldehyden und noch insofern Bedeutung, als hier Analoga der bei der Reimer-Tiemannschen Synthese nicht faßbaren Zwischenprodukte



die zu Oxyaldehyden führen, und zu den von Auwers[1]) bei Anwendung der genannten Synthese neben den normalen Produkten, den Oxyaldehyden, entdeckten chlorhaltigen cyclischen Ketone, deren Bildung das Formelschema veranschaulichen soll,



vorliegen.

Von den alkylierten Malonestern brachten wir die Methyl-, Propyl- und Benzylmalonester mit Chloroform in Reaktion und stellten dar:

---

[1]) Ber. **35**, 465, 4207; **36**, 1861, 3902; **38**, 1693.

1. Dichlormethan-methyl-malonester,
2. Dichlormethan-propyl-malonester,
3. Dichlormethan-benzyl-malonester,

und 4. Monochlormethan-dimethyl-malonester,
5. Monochlormethan-dipropyl-malonester,
6. Monochlormethan-dibenzyl-malonester.

Die halogenfreien Verbindungen $CH[C(R)(COOC_2H_5)_2]_3$ erhielten wir weder bei der Einwirkung von Chloroform auf die entsprechenden Ester, noch bei dem Zusammenbringen des Monochlormethandialkylmalonesters mit Natriumalkylmalonester.

Das dritte Halogenatom ist demnach äußerst reaktionsträge. Auch in den Dichlormethanalkylmalonestern sind die beiden Halogene sehr fest gebunden, da die Überführung in die entsprechenden Aldehyde bisher nur schwer und in kleinen Ausbeuten gelang. Auwers[1]) konnte auch bei einer Anzahl seiner cyclischen chlorhaltigen Ketone die Schwierigkeit, das Chlor zu eliminieren, feststellen.

Bei einem letzten Versuche gingen wir nicht von monoalkylierten Malonestern, sondern vom Monochlormalonester

$$CHCl\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}$$

aus und untersuchten dessen Reaktionsfähigkeit dem Chloroform, Bromoform und Jodoform gegenüber. Neben unverändertem Ausgangsmaterial erhielten wir hierbei den Äthantetracarbonsäureester

$$\begin{matrix}CH(COOR)_2\\|\\CH(COOR)_2\end{matrix},$$

der sich durch Kuppelung zweier Moleküle Chlormalonester gebildet hatte.

---

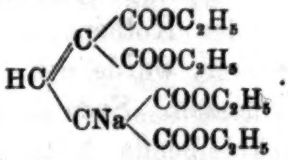
[1]) Ber. 36, 1866.

Experimenteller Teil;

bearbeitet von

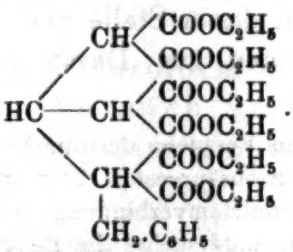
W. Zörnig.

Als Ausgangsmaterial für meine ersten Versuche diente der von Conrad und Guthzeit[1]) dargestellte Natriumdicarboxylglutaconsäureester



Aus diesem wurde nach den Angaben derselben Forscher[2]) der Benzyldicarboxylglutaconsäureester dargestellt. Die Ausbeute blieb ebenso günstig, wenn ich das Dreifache der angegebenen Mengen 6 Stunden lang auf 130° in Druckflaschen erhitzte.

Versuch zur Darstellung des Monobenzylmethantrimalonesters aus Benzyldicarboxylglutaconsäureester und Mononatriummalonester,



Zu 1,65 g drahtförmigem, in trockenem Äther suspendiertem Natrium wurden 15 g (statt berechneter 11,5 g) Malonester gefügt. Sofort entstand eine lebhafte Wasserstoffentwickelung und nach ca. 10 Stunden hatte sich alles Natrium mit dem Malonester zu Mononatriummalonester umgesetzt. Häufiges kräftiges Umschütteln beschleunigte die Reaktion, da dadurch die entstandene Natriumverbindung von dem Metall abgerissen wurde. Zu der entstandenen breiigen Masse wurden allmählich unter Umschütteln 30 g Benzyldicarboxylglutacon-

[1]) Ann. Chem. 222, 250.

[2]) Ann. Chem. 222, 260.

säureester hinzugegeben. An den Stellen, wo der Benzyldicarboxylglutaconsäureester mit der Natriumverbindung des Malonesters in Berührung kam, trat sofort Gelbfärbung ein, jedoch konnte eine Wärmeentwickelung und ein Lösen der Natriumverbindung, wie dieses Stalmann[1]) bei der Darstellung des Äthylidendimalonesters beobachtet hatte, nicht wahrgenommen werden. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang bei 60° erwärmt. Um den Druck im Innern des Kolbens zu erhöhen und gleichzeitig die Luft abzusperren, wurde der Apparat mittelst einer Quecksilbersäule verschlossen. Sodann wurde der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende Natriumverbindung, die intensiv gelb gefärbt war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Durch heftiges Schütteln ging der gelbe Körper in ein farbloses Öl über, das in Äther aufgenommen und getrocknet wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der überschüssige Malonester (im Vakuum bis 120°) abdestilliert. Der zurückbleibende Ester konnte weder durch eine Kältemischung noch durch mehrmonatiges Stehen zur Kristallisation gebracht werden, zeigte jedoch nach kurzer Zeit eine auffallende Blaufärbung.

Erwähnt seien an dieser Stelle noch einige Abänderungen der Versuchsbedingungen zur Darstellung des Monobenzylmethantrimalonesters:

1. Bei einem zweiten Versuche destillierte ich den Äther, nachdem der Benzyldicarboxylglutaconsäureester 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur auf die Mononatriumverbindung des Malonesters eingewirkt hatte, vollkommen ab und untersuchte die Reaktionsmasse.

2. Anstatt Natrium wandte ich Kalium an und bediente mich des Verfahrens von Vorländer, Malonester an ungesättigte Verbindungen anzulagern:

0,95 g Kalium wurden in 20 g Alkohol gelöst. Hierzu fügte ich unter guter Kühlung 4,5 g Malonester und darauf 10 g Benzyldicarboxylglutaconsäureester. Dieses Gemisch wurde in eine Bombenröhre eingeschlossen und 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombe wurde ihr Inhalt, der dunkelrot gefärbt war, von einigen ausgeschiedenen unorganischen Kristallen abfiltriert. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, wurde der zurückbleibende Ölrest mit verdünnter Salzsäure behandelt, ausgeäthert und getrocknet. Auch hier wurde der überschüssige Malonester (bis 120° im Vakuum) abdestilliert.

[1]) Inaug.-Diss. Göttingen 1902.

Bei Versuchen, das Reaktionsgemisch im Vakuum zu fraktionieren, trat Zersetzung ein; es wurden zwei Fraktionen aufgefangen:

I. Fraktion: 170°—200°.
II. Fraktion: 200°—230°.

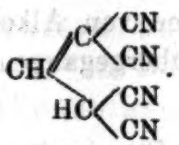
Die erste Fraktion wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen. Bei 178°—182° (20 mm) ging ein klares Öl über, das bei der Analyse auf Benzylmalonester stimmende Werte gab.

0,1050 g gaben 0,2577 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.
0,1304 g gaben 0,3196 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

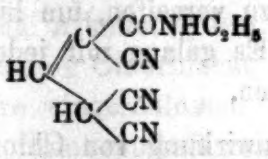
	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	67,15	66,93	66,84 %
H	7,27	7,55	7,11 „ .

Die zweite Fraktion erstarrte zum Teil in der Vorlage. Die Kristalle wurden abgesaugt, zur Entfernung anhaftenden Öles auf einem Tonteller abgepreßt und darauf aus Alkohol umkristallisiert. Sie wurden durch den Schmelzpunkt des Benzyldicarboxylglutaconsäureesters bei 78° als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt.

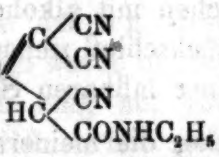
Einwirkung von Chloroform auf Malonitril und Natriumalkoholat. Versuch zur Darstellung des Methenylbismalonitrils,



Bildung von Methenylbismalonitrilmonoimidäther,



$\frac{1}{2}$ H_2O oder



$\frac{1}{2}$ H_2O.

Zu einer erkalteten Lösung von 7 g metallischem Natrium in 150 ccm absolutem Alkohol wurden 10 g in wenig Alkohol gelöstes Malonitril hinzugegeben. Hierauf fügte ich zu diesem Gemische 10 g (anstatt berechneter 8,1 g) Chloroform. Sobald

auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat eine sehr heftige Reaktion ein, und es schied sich reichlich Chlornatrium aus der sich gelb färbenden Lösung aus. Als der erste stürmische Verlauf der Reaktion vorüber war, wurde noch etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach schnellem Absaugen der heißen Flüssigkeit schied sich aus der eingeengten alkoholischen Lösung beim Erkalten eine gelbbraune Natriumverbindung aus. Diese färbte sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure etwas heller gelb. Die gelbe Verbindung war schwer löslich in Alkohol. Sie wurde in Benzol gelöst und fiel mit Ligroin wieder aus. Diese kleinen hellgelb gefärbten Kristalle schmolzen bei 244° unter Zersetzung. Die Analysen ergaben allerdings für das erwartete Methenylbismalonitril keine zufriedenstellenden Resultate; stimmen jedoch auf Methenylbismalonitrilmonoimidäther:

I. 0,1032 g gaben 0,2075 g CO_2 und 0,0451 g H_2O,
0,1409 g gaben 36 ccm N bei 23° und 753 mm Druck,

II. 0,1002 g gaben 0,2011 g CO_2 und 0,0417 g H_2O,
0,1354 g gaben 35,3 ccm N bei 26,5° und 751 mm Druck,

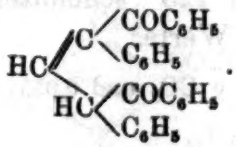
	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	54,82	54,84	54,74 %
H	4,56	4,85	4,62 „
N	28,41	28,51	28,49 „

so daß anzunehmen ist, daß das primär gebildete Methenylbismalonitril unter Aufnahme von Alkohol in den Methenylbismalonitrilmonoimidäther übergegangen ist, der mit $^1/_2$ Molekül H_2O kristallisiert.

Um einen weiteren Beweis für die Konstitution dieses Körpers zu erhalten, wurde versucht, denselben durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischem Kali zu verseifen, um hieraus einen Rückschluß ziehen zu können. Es gelang mir jedoch nicht, zu einer faßbaren Säure zu kommen.

Versuche, die meinerseits durch Einwirkung von Chloroform auf Benzylcyanid und Natriumalkoholat angestellt wurden, hatten ähnliche Mißerfolge. Es scheint, daß in allen diesen Fällen die Schwierigkeiten in der überaus leichten Zersetzbarkeit der Cyangruppen zu suchen sind.

Einwirkung von Chloroform auf Desoxybenzoin und Natriumalkoholat bei 78°. Versuch zur Darstellung von Methenylbisdesoxybenzoin,



Zu einer Lösung von 0,5 g metallischem Natrium in ca. 15 ccm absolutem Alkohol wurden 2 g Desoxybenzoin und sodann nach dem Erkalten 1 g (anstatt berechneter 0,6 g) Chloroform gefügt. In der Kälte ging die Einwirkung nur sehr langsam vor sich, beim Erwärmen dagegen trat alsbald eine sehr heftige Reaktion ein, wobei sich aus der intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit eine reichliche Menge Chlornatrium ausschied. Nachdem die Masse etwa 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde die alkoholische Lösung heiß vom Chlornatrium abgesaugt. Ein Teil des Alkohols wurde sodann abdestilliert. Beim Erkalten schieden sich aus der Mutterlauge, die den Geruch nach Orthoameisensäureester aufwies, Kristalle aus. Zur Entfernung anhaftenden Öles wurden sie auf einem Tonteller abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Ein Vorversuch zeigte, daß ich es nicht mit einer Natriumverbindung zu tun hatte. Die Kristalle wiesen den Schmelzp. 60° des Desoxybenzoins auf.

Einwirkung von Chloroform auf Desoxybenzoin und Natriumalkoholat bei 150° im Bombenrohr. Reduktion des Desoxybenzoins zu Stilben,

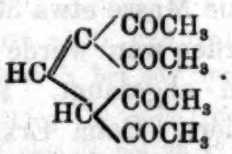
0,7 g metallisches Natrium wurden in ca. 15 ccm absolutem Alkohol gelöst. Hierzu fügte ich 3 g Desoxybenzoin sowie 1 g Chloroform. Dieses Gemisch wurde in eine Bombenröhre eingeschlossen und 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Bombeninhalt zeigte nach dem Öffnen nur mehr schwach alkalische Reaktion. Er wurde wiederum von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abgesaugt, und der größte Teil des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung schieden sich Kristalle aus, die nach

dem Umkristallisieren aus Alkohol als hellgelbe Prismen beim Erkalten wieder ausfielen. Zur vollständigen Reinigung wurden sie mit Tierkohle gekocht und kristallisierten dann als weiße Blättchen aus, die bei 125° schmolzen. Die Analyse ergab auf Stilben stimmende Werte.

0,0932 g gaben 0,3174 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}$:	Gefunden:
C	93,27	92,88 %
H	6,73	6,57 „.

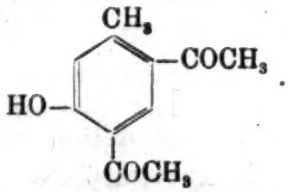
Einwirkung von Chloroform auf Acetylaceton und Natriumalkoholat bei 78°. Versuch zur Darstellung von Methenylbisacetylaceton,



10 g Acetylaceton wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in ca. 50 ccm absolutem Alkohol vermengt und etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Ganze in Lösung ging. Zu dem nunmehr abgekühlten Gemenge, in dem sich allmählich schon Kristalle von Natriumacetylaceton abschieden, wurden 4 g (anstatt berechneter 3 g) Chloroform gefügt. Sodann wurde wiederum auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 40° trat heftige Reaktion ein, indem sich Chlornatrium in der Flüssigkeit ausschied. Der Quecksilberfaden des Thermometers stieg schnell auf 78°. Es wurde dann so lange noch erwärmt, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch reagierte, was nach ungefähr 20 Minuten der Fall war. Das Reaktionsgemisch wurde dann heiß vom Chlornatrium abgesaugt und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Es schieden sich beim Erkalten gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Da selbige alkalisch reagierten, wurden sie sofort angesäuert; das sich ausscheidende Öl wurde als Acetylaceton erkannt.

Einwirkung von Chloroform auf Acetylaceton und Natriumalkoholat bei 130° im Bombenrohr.

Darstellung des 5-Oxy-2,4-Diacetyl-1-methylbenzols,

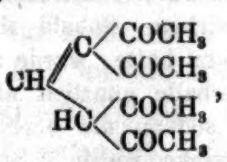


Zu einer Lösung von 2,3 g metallischem Natrium in ca. 25 ccm absolutem Alkohol wurden 5 g Acetylaceton hinzugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden die sich beim Erkalten der Lösung ausscheidenden Kristalle von Natriumacetylaceton abgesaugt und getrocknet. Die trockene Natriumverbindung des Acetylacetons wurde alsdann mit einem größeren Überschusse von Chloroform in ein Bombenrohr eingeschlossen und 6 Stunden lang bei 130° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombe wurde deren Inhalt zur Vertreibung überschüssigen Chloroforms auf dem Wasserbade erwärmt. Die zurückbleibende dickflüssige Masse wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt. Hierbei fiel ein bräunliches amorphes Pulver aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Kochen mit Tierkohle in langen weißen Nadeln kristallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 112°. Die Analyse gab für 5-Oxy-2,4-Diacetyl-1-Methylbenzol stimmende Werte.

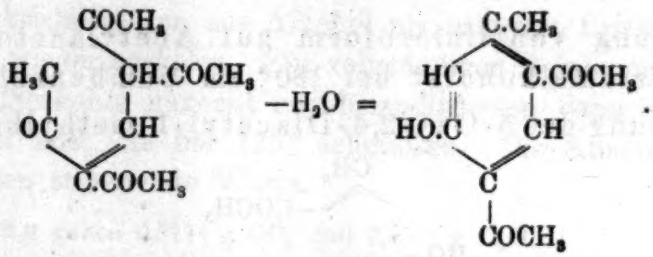
0,1003 g gaben 0,2525 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	68,71	68,66 %
H	6,31	6,48 „ .

Die Bildung des Körpers kommt so zustande, daß zunächst Methenylbisacetylaceton entsteht:

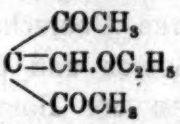


welches dann aber sofort unter innerer Kondensation und gleichzeitigem Austritt von einem Molekül Wasser in 5-Oxy-2,4-Diacetyl-1-Methylbenzol übergeht:



Vorstehende Reaktion ist mithin ein ganz analoger Fall, wie die Bildung der Oxyuvitinsäure aus Chloroform und Natriumacetessigester.

Der von mir dargestellte Körper zeigte ein gleiches Verhalten wie das 5-Oxy-2,4-Diacetyl-1-Methylbenzol, welches Claisen[1]) in folgender Weise erhalten hatte: Auf das durch Einwirkung von Orthoameisensäure auf Acetylaceton und Essigsäureanhydrid gebildete Äthoxymethylenacetylaceton



ließ er Kaliumacetylaceton in alkoholischer Lösung einwirken. Bei Zimmertemperatur ging das Reaktionsgemisch in 2 bis 3 Tagen in Methenylbisacetylaceton über; erhitzte er jedoch einige Stunden, so erhielt er gemäß oben beschriebenem Vorgange das 5-Oxy-2,4-Diacetyl-1-Methylbenzol.

Mit geringen Abänderungen stellte ich noch folgende zwei Versuche an:

I. Indem ich hoffte, daß durch Zusatz von etwas Alkohol die Reaktionsfähigkeit vermehrt, und dadurch die Ausbeute vergrößert würde, fügte ich vor dem Zuschmelzen der Bombe außer Chloroform einige Tropfen absoluten Alkohol hinzu. Dieses verfehlte jedoch gänzlich seinen Zweck, indem beim späteren Ansäuern mit verdünnter Salzsäure nur Harz ausfiel.

II. In einem anderen Falle ließ ich die berechnete Menge Acetylaceton in einer Druckflasche auf drahtförmiges, in trockenem Äther suspendiertes Natrium einwirken. Sobald sich fast alles Natrium in Natriumacetylaceton umgesetzt hatte, wurde zur vollständigen Reaktion der Äther auf dem Wasserbade gänzlich abgedampft. Als Lösungsmittel wurde Benzol und sodann die berechnete Menge Chloroform hinzugegeben. Die Druckflasche wurde 6 Stunden lang bei 100° erhitzt. Nach dem Öffnen zeigte sich der größte Teil verharzt. Es

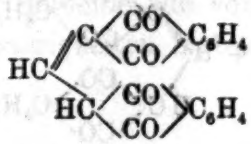
[1]) Ann. Chem. 297, 72.

konnten aber auch hier einige Kristalle herausgearbeitet werden, die durch Schmelzpunkt und Analyse sich als 5-Oxy-2,4-Diacetyl-1-Methylbenzol erwiesen.

Das Diketohydrinden, dessen ich mich beim folgenden Versuche bediente, stellte ich mir nach den Angaben von Wislicenus[1]) durch Einwirkung von Essigester auf Phtalsäureester und metallisches Natrium her; der hierbei entstehende Natriumdiketohydrindendiäthylester wurde nach den Vorschriften von Kaufmann[2]) zersetzt.

Einwirkung von Chloroform auf Diketohydrinden und Natriumalkoholat.

Darstellung des Methenylbisdiketohydrinden,



3,2 g metallisches Natrium wurden in annnähernd der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Nach dem Erkalten gab ich 10 g Diketohydrinden und darauf 5 g (anstatt berechneter 4,2 g) Chloroform hinzu. Bei nur geringem Erwärmen trat schon eine äußerst heftige Reaktion ein. Das ganze Gemenge nahm eine tiefrote, fast schwarze Farbe an, und es schied sich reichlich Chlornatrium aus. Nach etwa $^1/_4$ stündigem Kochen auf dem Wasserbade schien die Umsetzung vollständig vor sich gegangen zu sein, da die Lösung nicht mehr alkalisch reagierte. Das heiße Gemisch wurde wiederum schnell vom Chlornatrium abgesaugt, und es hinterblieb nach dem Verdunsten des Alkohols eine tiefschwarze, fast wie Harz aussehende Masse. Beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure verschwand die schwarze Farbe jedoch gänzlich, und es fiel ein schön hellrot gefärbtes amorphes Pulver aus. Dasselbe war sehr schwer löslich in Alkohol; es wurde in Benzol gelöst und mittels Ligroïn wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug 60—70 % der Theorie. Der Schmelzpunkt wurde bei 303° gefunden. Die Verbrennung ergab folgende Werte.

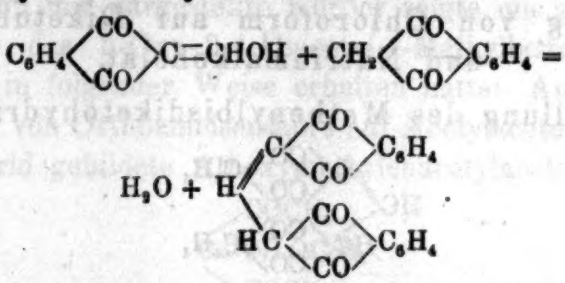
---

[1]) Ber. 20, 593. [2]) Ber. 30, 385.

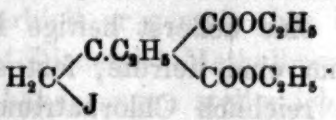
0,1659 g gaben 0,4589 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C	75,47	75,44 %
H	3,33	3,38 „ .

Der Vorgang ähnelt der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Diketohydrinden bei Gegenwart von Essigsäure nach Errera. Genannter Forscher erhielt hierbei als Hauptprodukt zunächst die Oxymethylenverbindung, die sich alsdann mit noch unverändertem Diketohydrinden unter Wasseraustritt zum Methenylbisdiketohydrinden kondensierte:



Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumäthylmalonester. Darstellung des Methylenmonojodmonoäthylmalonesters,



Zu 2,4 g drahtförmigem, in trockenem Äther suspendiertem Natrium wurden 20 g Äthylmalonester hinzugegeben. Nachdem die erste heftige Wasserstoffentwickelung vorüber und zur vollständigen Umsetzung noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde der Äther abdestilliert. Die Natriumverbindung verblieb als eine feste, weiße Masse. Hierzu fügte ich 50 g (statt berechneter 32,5 g) Methylenjodid. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Es wurde daher 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch, in dem sich reichlich Jodnatrium abgeschieden hatte, zeigte nur noch schwach alkalische Reaktion. Nach dem Erkalten versetzte ich das Ganze mit Wasser und säuerte mit verdünnter Salzsäure an. Es schied sich ein gelb gefärbtes Öl aus. Letzteres wurde in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum

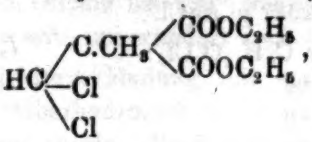
destilliert. Es gelang mir, ein Öl zu isolieren, das nach mehrfacher Destillation bei 137°—138° (12 mm Druck) farblos überging. Bei längerem Stehen färbte es sich jedoch rotbraun. Jodanalysen gaben auf Methylenmonojodmonoäthylmalonester stimmende Werte.

0,3560 g gaben 0,2549 g AgJ.
0,3068 g gaben 0,2193 g AgJ.

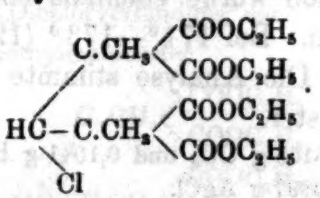
	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_4J$:	Gefunden: I.	II.
J	38,69	38,68	38,62 %.

Anstatt Methylenjodid wandte ich auch Methylenchlorid an. Der Reaktionsverlauf scheint hierbei derselbe zu sein, jedoch ist der Siedepunkt des Methylenmonochlormonoäthylmalonesters ungefähr derselbe wie vom Äthylmalonester, weshalb es größere Schwierigkeiten bietet, genanntes Öl analysenrein zu erhalten.

Einwirkung von Chloroform auf Natriummethylmalonester. Darstellung des Methenyldichlormonomethylmalonesters,



sowie des Methenylmonochlordimethylmalonesters,



Zu 2,7 g drahtförmigem, in trockenem Äther suspendiertem Natrium wurden 22 g (statt der berechneten 20 g Methylmalonester gefügt. Sofort entstand eine äußerst stürmische Wasserstoffentwickelung. Sobald diese nachließ, wurde zur vollständigen Umsetzung noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde der Äther vollständig abdestilliert, und die Natriumverbindung verblieb als eine weiße, zähe, feste Masse. Hierzu wurden 20 g (statt berechneter 13,8 g) Chloroform geschüttet. Allmählich wurde

Wärmeentwickelung wahrgenommen, bis nach etwa 10 Minuten plötzlich das Chloroform heftig zu sieden begann. Die Natriumverbindung ging in Lösung und in der sich immer brauner färbenden Flüssigkeit schieden sich reichliche Mengen Chlornatrium aus. Um die Reaktion zu beenden, wurde noch etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sodann dreimal ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Es wurden 3 Fraktionen aufgefangen:

I. Fraktion —125°.
II. Fraktion 125°—140°.
III. Fraktion 165°—200°.

Die erste größte Fraktion erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Die II. Fraktion wurde durch weitere zweimalige Destillation gereinigt. Bei 129° (12 mm) ging ein klares weißes Öl über, das auf Methenyldichlormonomethylmalonester stimmende Werte gab.

0,1915 g gaben 0,2929 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
0,2302 g gaben 0,2547 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Cl_2$:	Gefunden:
C	42,02	41,71 %
H	5,50	5,41 „
Cl	27,58	27,36 „.

Die III. Fraktion wurde ebenfalls einer zweimaligen Destillation unterworfen. Bei 171°—173° (12 mm) ging ein gelb gefärbtes Öl über. Die Analyse stimmte auf Methenylmonochlordimethylmalonester.

0,1658 g gaben 0,3165 g CO_2 und 0,1041 g H_2O.
0,1138 g gaben 0,0397 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}O_4Cl$:	Gefunden:
C	51,68	52,06 %
H	6,91	7,04 „
Cl	8,98	8,62 „.

Erwähnt seien an dieser Stelle noch einige Abänderungen der Versuchsbedingungen, die gewählt wurden, um die Ausbeuten zu verbessern.

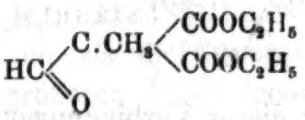
I. An Stelle von Natrium wandte ich Kalium an, im übrigen behielt ich das frühere Verfahren bei. Es trat kein nennenswerter Unterschied gegen obige Reaktion ein.

II. Durch Anwendung von Bromoform bezw. Jodoform wurden die Ausbeuten auch nicht verbessert.

III. Die Natriumverbindung des Methylmalonesters wurde mit Chloroform in Druckflaschen eingeschlossen. Diese wurden im Chlorcalciumbad während 8 Stunden auf 130° erhitzt. Die Resultate gestalteten sich auch hier nicht günstiger, selbst wenn 25 Stunden lang auf 130° erhitzt wurde.

Versuche, die von mir angestellt wurden, um den Methenyldichlormonomethylmalonsäureester in den entsprechenden Aldehyd, sowie den Methenylmonochlordimethylmalonester in den chlorfreien Methenyltrimethylmalonester umzuwandeln, möchte ich hier kurz anführen.

Da ein Vorversuch mir gezeigt hatte, daß beim Kochen des Methenyldichlormonomethylesters mit Silbernitrat, Ammoniak und etwas Natronlauge ein Silberspiegel entstand, so versuchte ich zu diesem Aldehyde

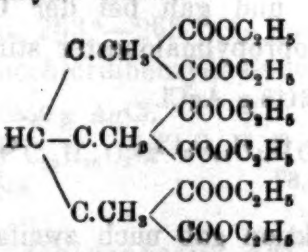


zu gelangen.

I. Indem ich die Dichlorverbindung mit in Wasser aufgeschlemmtem Calciumkarbonat auf dem Ölbade bei 130° während 24 Stunden erhitzte. Die Dichlorverbindung wurde unverändert zurückgewonnen.

II. Indem die Dichlorverbindung mit etwas Wasser und frisch dargestelltem feuchten Silberhydroxyd in einem Bombenrohr bei 100° während 5 Stunden erhitzt wurde. Nach dem Öffnen der Bombe konnte zwar etwas Chlorsilber nachgewiesen werden, in der Hauptsache jedoch lag noch unveränderte Dichlorverbindung vor.

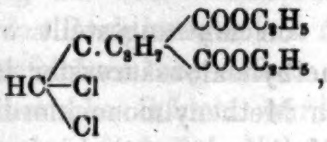
Den Methenyltrimethylmalonester



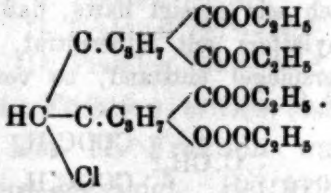
versuchte ich durch Anlagerung von Natriummethylmalonester an den Methenylmonochlordimethylmalonester zu erhalten, indem letzterer mit der berechneten Menge frisch dargestelltem trockenen Natriummethylmalonester im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 120° erhitzt wurde. Als Lösungsmittel war vor dem Zuschmelzen des Rohres etwas Benzol hinzugefügt worden. Nach dem Öffnen zeigte sich, daß keine Reaktion stattgefunden hatte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Halogen sowohl in der Di- als auch in der Monochlorverbindung äußerst fest gebunden ist.

Einwirkung von Chloroform auf Natriumpropylmalonester. Darstellung des Methenyldichlormonopropylmalonesters,



sowie des Methenylmonochlordipropylmalonesters,



Die Darstellung dieser Verbindungen geschah in ähnlicher Weise wie bei den entsprechenden Methylverbindungen. Die Natriumverbindung des Propylmalonesters hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers als eine gallertartige Masse. Das Erhitzen geschah in einer Druckflasche auf 130° während 6 Stunden. Auch hier wurden nachher bei der Destillation im Vakuum drei verschieden hoch siedende Flüssigkeit aufgefangen. Die zweite Fraktion wurde nach mehrfacher Destillation als weißes Öl rein erhalten. Sie ging bei 156° bis 158° (16 mm) über und gab bei der Chlorbestimmung auf Methenyldichlormonopropylmalonester stimmende Werte.

0,2114 g gaben 0,2118 g AgCl.

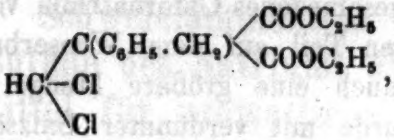
	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Cl_2$:	Gefunden:
Cl	24,87	24,78 %.

Die dritte Fraktion gab nach zweifacher Destillation ein gelbes, einheitlich siedendes Öl. Siedep. 210°—213° (12 mm). Die Chloranalyse stimmte auf Methenylmonochlordipropylmalonester.

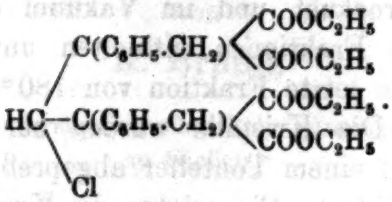
0,1192 g gaben 0,0357 g AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{35}O_8Cl$:	Gefunden:
Cl	7,86	7,41 %.

Einwirkung von Chloroform auf Natriumbenzylmalonester. Darstellung des Methenyldichlormonobenzylmalonesters,



sowie des Methenylmonochlordibenzylmalonesters,



Auch diese Verbindungen stellte ich wie die analogen Methylverbindungen her. Die Natriumverbindung des Benzylmalonesters erhielt ich als dickflüssiges, gelb gefärbtes Öl, das ich mit einem größeren Überschusse von Chloroform in einer Druckflasche 24 Stunden lang auf 130° erhitzte. Die bei nachheriger Destillation aufgefangene Fraktion von 200° bis 215° war nach zweifacher Destillation analysenrein. Sie ging bei 207°—209° (16 mm) über und stimmte auf Methenyldichlormonobenzylmalonester.

0,2993 g gaben 0,2618 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4Cl_2$:	Gefunden:
Cl	21,29	21,59 %.

Die dritte Fraktion von 240°—275° zeigte nach dem Reinigen den Siedep. 263°—265° (14 mm). Die Chloranalyse gab auf Methenylmonochlordibenzylmalonester stimmende Werte.

0,1978 g gaben 0,0550 g AgCl.

	Berechnet für $C_{29}H_{33}O_8Cl$:	Gefunden:
Cl	6,48	6,87 %.

Einwirkung von Chloroform auf Monochlormalonsäurediäthylester und Natriumalkoholat.

Verkuppelung des Monochlormalonsäurediäthylesters zu Äthantetracarbonester.

1,1 g metallisches Natrium wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst. Unter guter Kühlung ließ ich dann 10 g

Chlormalonester hinzutropfen. Dieses Gemisch wurde mit 2 g Chloroform in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombe fand sich reichlich ausgeschiedenes Chlornatrium vor. Der Alkohol wurde zum größten Teil auf dem Wasserbade abdestilliert. Es ging hierbei auch eine größere Menge Chloroform mit über. Sodann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert wurde. Die ersten beiden Fraktionen enthielten unverändertes Ausgangsmaterial. Die letzte Fraktion von 180° ab kristallisierte in der Vorlage. Die Kristalle wurden zur Entfernung anhaftenden Öles auf einem Tonteller abgepreßt und darauf aus Alkohol umkristallisiert. Sie zeigten die Kristallform und den Schmelzpunkt des Äthantetracarbonester 76°.

Da ich hoffte, durch die größere Reaktionsfähigkeit des Bromoforms und Jodoforms günstigere Resultate zu erzielen, so wurden bei einem zweiten und dritten Versuche Bromoform bezw. Jodoform anstatt Chloroform angewandt. Beide Versuche hatten jedoch das gleiche Ergebnis wie im ersten Falle.

Göttingen, im September 1906.

Schwefelammonium und die Sulfide des Natriums als partielle Reduktionsmittel für aromatische Dinitro- und Polynitroverbindungen;

von

K. Brand,

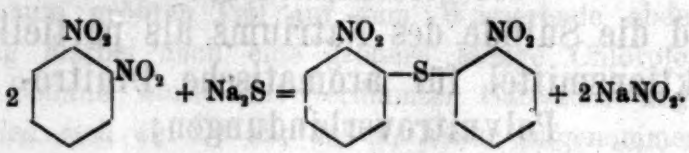
(Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institut von Prof. Dr. Elbs zu Gießen.)

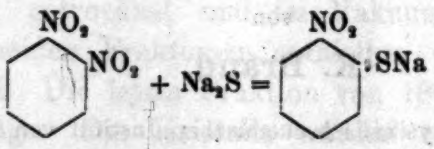
Im Laboratorium bedient man sich zur partiellen Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen allgemein des Schwefelammoniums, während in der Technik den Sulfiden des Natriums der Vorzug gegeben wird. Letztere finden im Laboratorium deshalb seltener Verwendung, weil die Wirkungsweise der einzelnen Sulfide auf die Polynitroverbindungen nicht genügend bekannt ist und man daher oftmals andere Produkte erhält, als man nach den Erfahrungen mit Schwefelammonium erwarten sollte. Angaben über Reduktionen mit Natriumsulfiden finden sich vorwiegend in Patenten. Sie sind also in der Literatur ziemlich verstreut, oftmals widersprechen sie sich auch. Eine systematische Untersuchung dieses Gegenstandes erschien mir aus diesen Gründen nicht unwichtig. Sind die Vorgänge bei der Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen mit Hilfe von den Sulfiden des Natriums auch noch nicht bis in alle Einzelheiten geklärt, so gewähren die bisher gewonnenen Resultate immerhin schon einen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse, der für die Verwendung der Sulfide des Natriums von Vorteil sein dürfte und schon jetzt eine Veröffentlichung der Untersuchung rechtfertigt.

Mit der Einwirkung von Natriumsulfid (Na_2S) auf die drei stellungsisomeren Dinitrobenzole hat sich C. A. Lobry de Bruyn[1]) eingehend befaßt und gefunden, daß es auf die

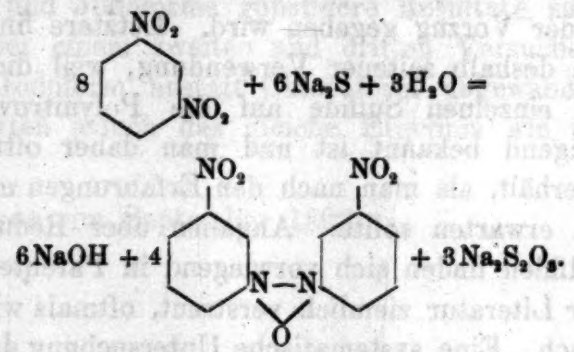
[1]) CB. 1901, II, 202; 1901, I, 1289 u. 1290; Rec. trav. chim. Pays. Bas 20, 115—120; 20, 121—140; 141—143.

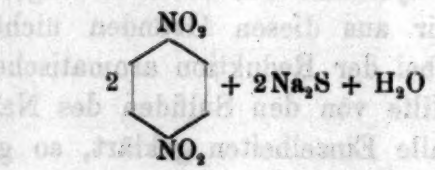
Orthoverbindung substituierend, auf die Meta- und Paraverbindung hingegen reduzierend wirkt. Je nach den Versuchsbedingungen liefert o-Dinitrobenzol o-Dinitrodiphenylsulfid oder o-Nitrothiophenolnatrium:

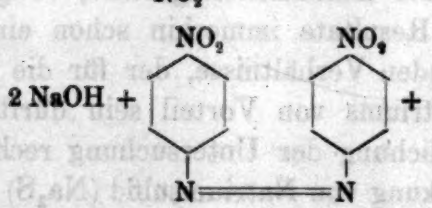




m-Dinitrobenzol wird vom Natriumsulfid zu m-Dinitroazoxybenzol, p-Dinitrobenzol dagegen zu p-Dinitroazobenzol reduziert. Das Natriumsulfid selbst wird dabei in Natriumthiosulfat und Natriumhydroxyd verwandelt:







Ähnlich verhält sich nach Blanksma[1]) das Natriumdisulfid gegen die drei Dinitrobenzole. o-Dinitrobenzol wird

[1]) CB. 1901, I, 1363.

durch Natriumdisulfid demnach in o-Dinitrodiphenyldisulfid verwandelt, während m-Dinitrobenzol und p-Dinitrobenzol zu m-Dinitroazoxybenzol bezw. p-Dinitroazobenzol reduziert werden. Im 1,2,4-Chlordinitrobenzol wird das Chlor, im 1,3,4-Chlordinitrobenzol je nach den Versuchsbedingungen das Chlor oder eine Nitrogruppe durch die Gruppe S—S ersetzt. Dem Disulfid ganz analog verhalten sich das Natriumtrisulfid und -tetrasulfid. Sie liefern mit o-Dinitrobenzol Substitutionsprodukte, mit m- und p-Dinitrobenzol hingegen Reduktionsprodukte. Die Verwendung des Natriumdisulfids zur Überführung von Nitrogruppen in Amidogruppen hat sich Joh. Kunz[1]) patentieren lassen. Als besonderen Vorzug des Natriumdisulfids vor dem Natriumsulfid und den Natriumpolysulfiden gibt das Patent dessen glatte Umwandlung bei der Reduktion in Natriumthiosulfat an, während Natriumsulfid[2]) nebenher Natriumhydroxyd, und Natriumpolysulfid Schwefel liefert. Natriumhydroxyd erschwert das Ausbringen des Natriumthiosulfats, während der abgeschiedene Schwefel die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit kompliziert. Die Wirkung der drei genannten Sulfide des Natriums geben folgende Gleichungen wieder:

$$Na_2S_2 + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 6H.$$
$$2Na_2S + 5H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 8H.$$
$$Na_2S(3—5) + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 1—3S + 6H.$$

Als Beispiel führt das Patent die glatte Reduktion des m-Dinitrobenzols zum m-Nitranilin durch Natriumdisulfid an. Diese Angabe steht im Gegensatz zu den Mitteilungen Blanksmas[3]), wonach aus dem m-Dinitrobenzol mit Hilfe von Natriumdisulfid fast quantitativ m-Dinitroazoxybenzol entstehen soll. Wie wir später sehen werden, bedürfen sowohl die

---

[1]) D. R. P. 144809; CB. 1903, I, S. 813.

[2]) Es sei hier gleich bemerkt, daß Natriumsulfid die meisten Polynitrokörper in Azoxyderivate und nicht in Amine überführt, also schon aus diesem Grunde das Natriumdisulfid nicht immer ersetzen kann. Die stark alkalische Lösung, welche bei Anwendung von Natriumsulfid entsteht, dürfte auch, falls überhaupt Amine entstehen, auf diese sehr nachteilig wirken.

[3]) Vergl. S. 450.

Angaben Blanksmas als auch die des Patentes einiger Einschränkungen.

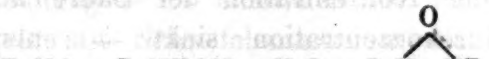
A. Reisert und G. Goll[1]) haben vor einiger Zeit das 2,4-Dinitrodiphenylamin mit Hilfe von Natriumsulfid zum 2-Amido-4-Nitrodiphenylamin reduziert. Wertvolle Aufschlüsse über die Reduktionswirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitroverbindungen verdanken wir H. Goldschmidt. Er fand, daß die Reduktionswirkung des Schwefelwasserstoffs durch Natriumhydroxyd beschleunigt wird und von der Konzentration des Nitrokörpers und der Konzentration der Sulfhydrationen abhängig ist.[2])

Ferner fand er, daß Schwefelwasserstoff die Nitrokörper nur bis zu den Hydroxylaminoderivaten reduziert, falls er sich im Überschuß befindet. Vermehrt sich dagegen im Laufe der Reduktion die Menge der Hydroxylionen in der Lösung, so geht die Reduktion zum Amin weiter.[3]) Soviel aus den Angaben hervorgeht, hat er sich nur mit der Reduktion von Mononitrokörpern befaßt. Cohen und Mc Candlish[4]) haben den Schwefelwasserstoff ebenfalls zur Reduktion von Nitro- und Polynitrokörpern verwandt und Hydroxylaminoderivate erhalten. Der diese Arbeit berührende Teil meiner Untersuchungen war schon vollendet, als mir durch das Referat im Centralblatt diese Veröffentlichung bekannt wurde.

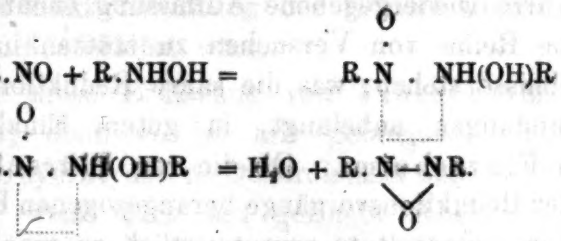
Anläßlich seiner Studien über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen hat sich B. Flürscheim[5]) eingehend mit der Reduktion aromatischer Nitro- und Polynitroverbindungen beschäftigt. Er fand, daß gewisse Nitrokörper unter bestimmten Bedingungen auch in saurer Lösung entgegen der üblichen Annahme beträchtliche Mengen Azoxyverbindungen bezw. Reduktionsprodukte dieser, also Azoverbindungen und Hydrazoverbindungen, welch letztere aber sofort in Benzidine umgelagert werden, liefern. Auf Grund dieser Beobachtung, die, wie Flürscheim angibt, nicht absolut neu ist, aber bisher nicht richtig gedeutet wurde, hält

[1]) Ber. 38, 90 u. ff. (1905).
[2]) Zeitschrift f. Elektroch. 1902, S. 866.
[3]) Zeitschrift f. Elektroch. 1903, S. 725.
[4]) CB. 1905, II, 1330. J. chem. Soc. (London) 87, 1257—72.
[5]) Dies. Journ. [2] 71, 497 u. ff. (1905).

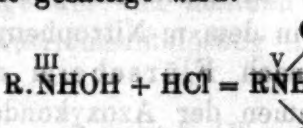
Flürscheim die bisherige Formulierung der Bildung von Azoxyderivaten nicht mehr für ausreichend. Seiner Ansicht nach ist der von Goldschmidt und Ingebrechtsen[1]) aus umfangreichen Messungen gezogene Schluß, daß die bei der Reduktion von aromatischen Nitrokörpern intermediär gebildeten Nitrosoverbindungen in saurer Lösung mit unendlich großer Geschwindigkeit weiter reduziert werden, nicht allgemein gültig, da unter diesen Umständen bei der Reduktion in saurer Lösung überhaupt keine Azoxyderivate entstehen dürften. Er sieht die Entstehung von Azoxyderivaten aus Nitroso- und Hydroxylaminoderivaten nicht als einen einfachen Kondensationsvorgang im Sinne der Gleichung:



an, sondern seiner Meinung nach geht der Wasserabspaltung eine molekulare Anlagerung, vermittelt durch je ein ungesättigtes (dreiwertiges) Stickstoffatom des Nitroso- bezw. Hydroxylaminoderivats, voraus:



Das Zustandekommen der Azoxykondensation ist also an das Vorhandensein eines dreiwertigen Stickstoffatoms in der —NO- bezw. ·NH(OH)-Gruppe geknüpft. Bei der Reduktion eines Nitrokörpers in alkalischer Lösung ist diese Bedingung immer erfüllt, nicht dagegen in saurer Lösung, da sich hier das Hydroxylaminoderivat mit der Säure zu einem Salz verbinden kann, wodurch der Stickstoff in der ·NH·OH-Gruppe fünfwertig und damit gesättigt wird:



[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 435 (1904).

Diese Salzbildung tritt nun entweder gar nicht ein, oder die eventuell gebildeten Salze sind hydrolytisch gespalten, wenn sich im Benzolkern des Hydroxylaminoderivats noch eine saure Gruppe befindet, die die Basizität der —NHOH-Gruppe herabsetzt. Bei der Reduktion von Nitrokörpern, welche ein saures Element oder eine saure Gruppe, z. B. Cl, NO_2, SO_3H usw. enthalten, können demnach die Bedingungen für die Bildung von Azoxyderivaten auch in saurer Lösung gegeben sein. Da die Salzbildung bezw. die Hydrolyse der gebildeten Salze schwacher Basen, wie es diese Hydroxylaminokörper sind, von der Säurekonzentration wesentlich beeinflußt wird, so wird auch die Menge der gebildeten Azoxyderivate von der Konzentration der Säure abhängen. Mit steigender Säurekonzentration sinkt — entsprechend der größeren Menge gebildeten Salzes, bezw. der abnehmenden Hydrolyse der gebildeten Hydroxylaminsalze — die Ausbeute an Azoxyverbindungen, während sie mit abnehmender Säurekonzentration infolge der geringeren Menge Salz, welches sich bildet, bezw. größeren Hydrolyse der Salze steigt. Seine hier in Kürze wiedergegebene Auffassung sucht Flürscheim durch eine Reihe von Versuchen zu stützen und seine Versuchsergebnisse stehen, was die saure Reduktion aromatischer Nitroverbindungen anbelangt, in gutem Einklang mit den Schlüssen Flürscheims. Ob die von Flürscheim zur Erklärung der Reduktionsvorgänge herangezogenen Faktoren allein für die Versuchsresultate verantwortlich zu machen sind, oder ob hier noch andere Verhältnisse obwalten, soll nicht entschieden werden. Die Vorgänge bei der Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitrokörper in ammoniakalischer Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff fand Flürscheim hingegen nicht vereinbar mit den aus seiner Überlegung gezogenen Schlüssen. In ammoniakalischer Lösung sollte man bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols nach Flürscheims Entwicklungen sicher m-Dinitroazoxybenzol erhalten, denn hier muß man doch in dem m-Nitrophenylhydroxylamin dreiwertigen Stickstoff (nach Flürscheim die Grundbedingung für das Zustandekommen der Azoxykondensation) annehmen. Bekanntlich ist aber Schwefelammonium das Reduktionsmittel par excellence für die Überführung aromatischer Dinitro- und

Polynitroverbindungen in die entsprechenden Nitraniline. Mit der Flürscheimschen Auffassung stimmt aber das Verhalten des m-Dinitrobenzols gegen Natriumsulfid überein, da es nach Lobry de Bruyn zu m-Dinitroazoxybenzol reduziert wird. Um einerseits das von seiner Theorie abweichende Verhalten des Schwefelammoniums und andererseits die verschiedene Reduktionswirkung des Schwefelammoniums und Natriumsulfids zu erklären, führt Flürscheim zwei Möglichkeiten an. Entweder werden die als Zwischenprodukte auftretenden Nitroso- bezw. Hydroxylaminoderivate vom Schwefelammonium mit unendlicher Geschwindigkeit zum Amin weiter reduziert, oder aber — und dieser Erklärung gibt Flürscheim den Vorzug — es entstehen bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Schwefelammonium die Nitroso- bezw. Hydroxylaminoderivate überhaupt nicht, sondern der Sauerstoff der Nitrogruppe wird zunächst durch Schwefel und dieser dann durch Wasserstoff ersetzt. Bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Natriumsulfid hingegen sollen die normalen Reduktionszwischenprodukte entstehen, wodurch die verschiedene Reduktionswirkung des Schwefelammoniums und des Natriumsulfids erklärt wäre.

Ich halte diese Erklärung von Flürscheim nicht für wahrscheinlich, denn es ist mir gelungen, mit Hilfe von Ammoniumsulfhydrat das m-Dinitrobenzol zum m-Nitrophenylhydroxylamin, wenn auch mit geringer Ausbeute, zu reduzieren. Damit ist bewiesen, daß wenigstens das eine typische Zwischenprodukt — m-Nitrophenylhydroxylamin — auch bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Schwefelammonium auftritt, was von Goldschmidt[1]) für einige Mononitrokörper und von Cohen und Mc Candlish[2]) für einige Polynitrokörper schon vor längerer Zeit nachgewiesen wurde. Die verschiedene Reduktionswirkung des Natriumsulfids und Schwefelammoniums[3]) ist meiner Ansicht nach darauf zurückzuführen, daß infolge der viel höheren Hydroxylionenkonzentration, die eine Natriumsulfidlösung im Verhältnis zu einer

[1]) Siehe S. 452. [2]) Siehe S. 452.

[3]) Zu Reduktionszwecken findet sowohl Ammoniumsulfid als auch Ammoniumsulfhydrat Anwendung.

äquivalenten Schwefelammoniumlösung aufweist, in ersterer die Bedingungen für die Bildung von Azoxyderivaten viel günstiger sind, als in letzterer. Aus den schönen Untersuchungen von F. W. Küster[1]) sind wir über das Verhalten der Sulfide des Natriums genau unterrichtet. Folgende Tabelle, welche Küsters Veröffentlichung entnommen ist, enthält die Werte für die Hydroxylionenkonzentration bezw. für die Hydrolyse von $^1/_{10}$ n-Lösungen der Sulfide.

		Konzentration der OH-Ionen	Hydrolyse
Na_2S,	Natriumsulfid	0,0396	86,4 %
Na_2S_2,	Natriumdisulfid	0,0298	64,6 „
Na_2S_3,	Natriumtrisulfid	0,0166	37,6 „
Na_2S_4,	Natriumtetrasulfid	0,0059	11,8 „
Na_2S_5,	Natriumpentasulfid	0,00285	5,7 „
NaSH,	Natriumsulfhydrat	0,00015	0,15 „

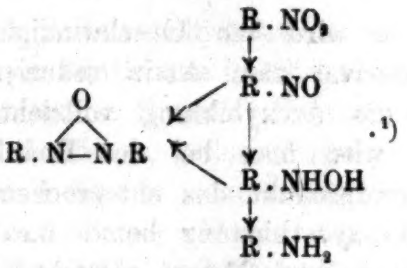
Das Ammoniumsulfid und Ammoniumhydrosulfid sind natürlich in dieser Tabelle nicht enthalten. Wir können aber leicht einsehen, daß die Hydroxylionenkonzentration in ihren $^1/_{10}$ n-Lösungen viel kleiner als in einer $^1/_{10}$ n-Natriumsulfidlösung sein müssen. Die Hydroxylionenkonzentration einer $^1/_{10}$ n-Ammoniaklösung beträgt 0,0015, d. h. $^1/_{26}$ derjenigen einer $^1/_{10}$ n-Natriumsulfidlösung. In einer $^1/_{10}$ n-Ammoniumsulfidlösung muß die Hydroxylionenkonzentration aber noch geringer sein als 0,0015, und in einer $^1/_{10}$ n-Ammoniumhydrosulfidlösung wird sie kleiner sein, als in der entsprechenden Ammoniumsulfidlösung.

Die Reduktion eines Nitrokörpers verläuft entsprechend dem Haberschen Schema[2]):

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 43, 53.

[2]) m-Nitrophenylhydroxylamin gibt schon für sich mit Natronlauge sehr rasch m-Dinitroazoxybenzol neben anderen Kondensationsprodukten, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Die Annahme, daß das m-Dinitroazoxybenzol seine Entstehung bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Na_2S der Umwandlung des m-Nitrophenylhydroxylamins verdankt, ändert nichts an der im folgenden erörterten Auseinandersetzung.



.[1])

Verläuft die Kondensation zwischen Nitrosoprodukt und Hydroxylaminderivat schneller als die Weiterreduktion des letzteren zum Amin, so erhält man eine Azoxyverbindung, bezw. eines ihrer Reduktionsprodukte als Hauptprodukt des Reduktionsvorganges. Ist aber die Geschwindigkeit, mit der die Reduktion des Hydroxylaminoderivates zum Amin erfolgt, größer als diejenige, mit der die Azoxybildung vor sich geht, so erhält man als Hauptprodukt eine Aminoverbindung. Die Bildung von Azoxyverbindungen aus Nitroso- und Hydroxylaminoderivaten wird in außerordentlicher Weise von Hydroxylionen beschleunigt, infolgedessen in stark alkalischer Lösung die Geschwindigkeit, mit der die Azoxykondensation erfolgt, diejenige, mit der die Reduktion des Hydroxylaminderivats zum Amin vor sich geht, meist bei weitem übertrifft.[2]) In stark alkalischer Lösung gehen daher die Nitrokörper in den meisten Fällen bei der Reduktion in die entsprechenden Azoxy- bezw. Azo- und Hydrazoverbindungen über, während dabei in ganz untergeordneter Menge Amine gebildet werden. Ist dagegen die Hydroxylionenkonzentration der Reduktionsflüssigkeit nicht sehr groß und dementsprechend die Beschleunigung, welche die Kondensationsgeschwindigkeit erfährt,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 271 u. ff.

[2]) Bei der kathodischen Reduktion in alkalischer Lösung liefern die Nitrokörper — mit wenigen aber begründeten Ausnahmen — die entsprechenden Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen. Doch gelingt es auch, durch Zusatz geeigneter „Überträger" die Geschwindigkeit, mit der die Reduktion des Hydroxylaminderivats zum Amin erfolgt, so zu beschleunigen, daß man auch in stark alkalischer Lösung Amine erhält. Nach dem D. R. P. 130742 gibt z. B. m-Nitranilin bei der kathodischen Reduktion in alkalischer Lösung kein m-Azoanilin, sondern m-Phenylendiamin, wenn man der Kathodenflüssigkeit z. B. Kupferpulver zufügt. Vergl. hierzu Elbs u. Brand, Zeitschr. f. Elektr. VIII, 788.

sehr gering, so wird die Geschwindigkeit, mit der das Hydroxylaminoderivat zum Amin reduziert wird, diejenige, mit der sich die Azoxybildung vollzieht, übertreffen. In solchen Fällen wird man bei der Reduktion eines Nitrokörpers als Hauptprodukt das entsprechende Amin erhalten, während die Azoxyverbindung bezw. Azo- und Hydrazoverbindung nur in geringer Menge entsteht. In einer Natriumsulfidlösung sind die Bedingungen für die Bildung von m-Dinitroazoxybenzol ohne Zweifel günstiger, als in einer Ammoniumsulfid- bezw. Ammoniumhydrosulfidlösung, da die Konzentration der Hydroxylionen in ersterer mindestens 26 mal so groß ist als in letzterer. Man erhält dementsprechend in Natriumsulfidlösung als Hauptprodukt m-Dinitroazoxybenzol bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols, während m-Nitranilin als Nebenprodukt, wenn auch in nicht unbeträchtlicher Menge, entsteht. In Schwefelammoniumlösung ist die Geschwindigkeit der Azoxybildung infolge der geringen Hydroxylionenkonzentration so gering, daß sie von der Reduktionsgeschwindigkeit, mit der das Hydroxylaminderivat in das Amin übergeführt wird, vollständig überholt wird. Das m-Dinitrobenzol wird dem entsprechend vollständig in m-Nitranilin übergeführt, m-Dinitroazoxybenzol entsteht höchstens in Spuren. Ist diese Auffassung richtig, so muß auch Natriumsulfid m-Nitranilin bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols als Hauptprodukt geben, wenn man die Wirkung der Hydroxylionen auf m-Nitronitrosobenzol und m-Nitrophenylhydroxylamin einschränkt. Hierfür hat sich ein Zusatz von Essigester zur Reduktionsflüssigkeit als geeignet erwiesen. Nimmt man die Reduktion des m-Dinitrobenzols in einer Mischung von Alkohol und Essigester mit Natriumsulfid vor, so erhält man in der Hauptsache m-Nitranilin, während m-Dinitroazoxybenzol als Nebenprodukt entsteht.

Eine außerordentlich viel geringere Hydroxylionenkonzentration als das Natriumsulfid — nämlich nur der 264ste Teil derselben — ist in einer $^1/_{10}$ n-Natriumhydrosulfidlösung enthalten, wie man aus der Küsterschen Tabelle ersieht. Natriumhydrosulfid muß dementsprechend das m-Dinitrobenzol ebenfalls in m-Nitranilin überführen, wenn die vorhin mitgeteilte Auffassung richtig ist. Der Versuch hat diese Vor-

aussetzung bestätigt. Natriumhydrosulfid reduziert das m-Dinitrobenzol fast quantitativ zum m-Nitranilin, und m-Dinitroazoxybenzol entsteht nur in Spuren. Dem Schwefelammonium ist das Natriumhydrosulfid in vielen Fällen ganz entschieden vorzuziehen, weil es nicht wie jenes Schwefel abscheidet, der immer zu Unannehmlichkeiten (Stoßen der Flüssigkeit beim Kochen) bei der Reduktion mit Schwefelammonium Anlaß gibt. Natriumhydrosulfid geht bei der Reduktion in Natriumthiosulfat über entsprechend der Gleichung:

$$2\,NaSH + 3\,H_2O = Na_2S_2O_3 + 8\,H.$$

Wie man aus der weiter unten folgenden Tabelle ersieht, ist der Reduktionswert des Natriumhydrosulfids auch ein viel größerer, als der des Schwefelammoniums. In der Technik findet Natriumhydrosulfid vielfach Anwendung, da man als Nebenprodukt noch das wertvolle Natriumthiosulfat erhält. Um seine Brauchbarkeit für die Laboratoriumspraxis zu prüfen, habe ich mit dem Natriumhydrosulfid noch einige andere Polynitrokörper reduziert. Es hat sich dabei sehr gut bewährt.

Eine sehr geringe Hydroxylionenkonzentration, die aber diejenige einer entsprechenden Schwefelammoniumlösung sicher übersteigt, weist eine $^1/_{10}$ n-Natriumpentasulfidlösung auf. Da die OH-Ionenkonzentration der Schwefelnatriumlösung noch nicht hinreichend ist, die Kondensationsreaktion zwischen Nitroso- und Hydroxylaminoderivate so zu beschleunigen, daß überhaupt keine Weiterreduktion zum m-Nitranilin eintritt, so mußte vermutet werden, daß in einer Natriumpentasulfidlösung, welche nur etwa den 14. Teil der OH-Ionenkonzentration einer entsprechenden Natriumsulfidlösung aufweist, die Kondensation zwischen Nitroso- und Hydroxylaminoderivat so langsam vor sich geht, daß sie im Verhältnis zur Geschwindigkeit, mit der das Hydroxylaminderivat ins Amin übergeführt wird, ganz zurücktritt. Dabei ist für die Bildung des m-Nitranilins noch besonders vorteilhaft, daß im Gegensatz zum Natriumsulfid, welches in Natriumhydroxyd und Natriumthiosulfat übergeht, das Natriumpentasulfid eine neutrale Lösung liefert, da es nur Natriumthiosulfat gibt. Die Versuche ergaben, daß Natriumpentasulfid das m-Dinitrobenzol

quantitativ in m-Nitranilin überführt und daß m-Dinitroazoxybenzol höchstens spurenweise sich bildet.

Beim Natriumdisulfid ließ sich aus der Küsterschen Tabelle nicht ohne weiteres ersehen, wie es auf m-Dinitrobenzol wirken würde, denn in seiner $^1/_{10}$ n-Lösung ist die OH-Ionenkonzentration noch eine sehr große. Zu dem kam noch, daß sich die beiden Angaben, welche sich über die Wirkung des Natriumdisulfids auf m-Dinitrobenzol in der Literatur finden, widersprechen. Nach Blanksma[1]) soll Natriumdisulfid das m-Dinitrobenzol quantitativ in m-Dinitroazoxybenzol überführen, während nach dem Kunzschen Patent[2]) bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Natriumdisulfid m-Nitranilin erhalten werden soll. Bei einer Anzahl von Versuchen wurden 87 % m-Nitranilin, 5,5 % m-Dinitroazoxybenzol und etwas unverändertes m-Dinitrobenzol erhalten. Diese immerhin nicht zu vernachlässigende Menge m-Dinitroazoxybenzol, welche bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Natriumdisulfid entsteht, zeigt recht deutlich, welchen Einfluß die Hydroxylionenkonzentration auf den Reduktionsverlauf hat.[3]) Denn das Natriumpentasulfid, das dem Natriumdisulfid sehr nahe steht, dessen Lösungen aber eine viel geringere OH-Ionenkonzentration als die des Na_2S_2 aufweisen, liefert nur Spuren von m-Dinitroazoxybenzol.

Die Versuche stimmen also mit den oben entwickelten Anschauungen vollständig überein.

Abweichend verhält sich das 2,4-Dinitrodiphenylamin,

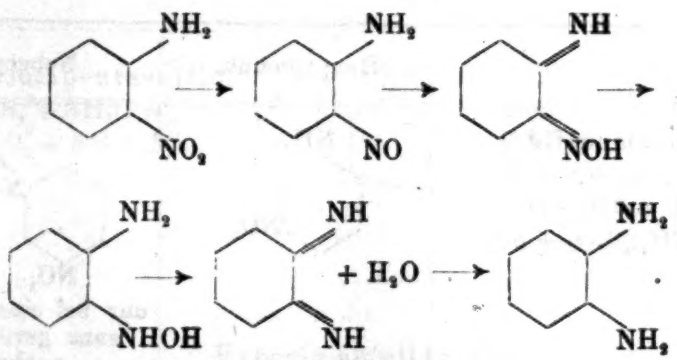
---

[1]) Vergl. Seite 450.

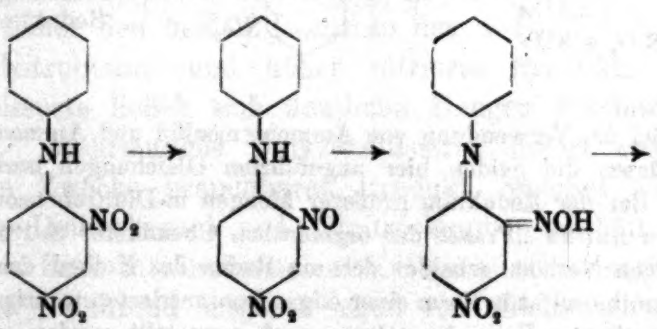
[2]) Vergl. Seite 451.

[3]) Herr Blanksma hat mir auf meine Anfrage hin obige, von seinen Angaben abweichenden Resultate bestätigt. Wie er mir mitteilte, ist in seiner Dissertation nichts über die Ausbeuten an m-Dinitroazoxybenzol gesagt. Er erinnert sich, daß die erhaltene Menge m-Dinitroazoxybenzol stets sehr gering war. Die Angabe in den Rec. trav. chim. Pays Bas, daß die Ausbeute an m-Dinitroazoxybenzol bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Natriumdisulfid quantitativ sei, hat sich durch ein Versehen bei der Bearbeitung seiner Dissertation für diese Zeitschrift eingeschlichen und ist von hier in das Chem. Centralbl. übergegangen.

welches nach A. Reissert und G. Goll[1]) nicht das entsprechende Azoxyderivat, sondern 2-Amino-4-Nitrodiphenylamin gibt, wenn man es mit Natriumsulfid reduziert. Dieses Verhalten entspricht aber der von Elbs[2]) aufgefundenen Regel, nach der die o- und p-Nitraniline und o- und p-Nitrophenole bei der Reduktion auch in alkalischer Lösung die entsprechenden Amine geben. Elbs führt das anormale Verhalten dieser Verbindungen darauf zurück, daß sich die durch Reduktion gebildeten o- und p-Nitrosoaniline bezw. o- und p-Hydroxylamninoaniline und die o- und p-Nitrosophenole bezw. o- und p-Hydroxylaminophenole in o- bezw. p-Chinonabkömmlinge verwandeln, die keine Azoxyverbindungen liefern können, sondern zu Aminen weiter reduziert werden. Für das o-Nitranilin dürfte der Reduktionsvorgang durch folgende Formeln wiederzugeben sein:

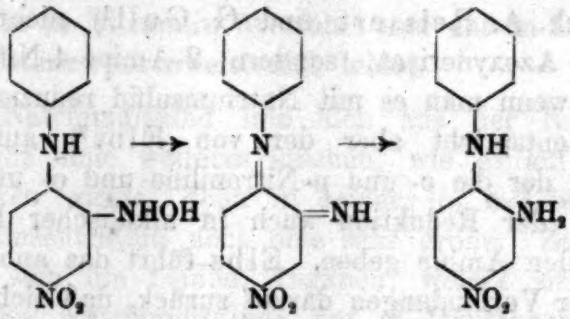


Für das 2,4-Dinitrodiphenylamin muß der Reduktionsvorgang also folgendermaßen formuliert werden:

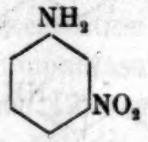
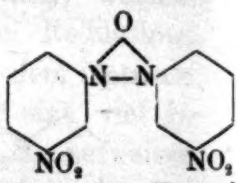
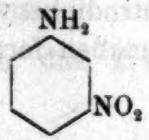
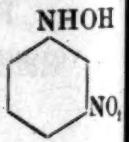


[1]) Siehe Seite 452. Übrigens gelingt diese Reduktion auch mit Natriumhydrosulfid in außerordentlich glatter Weise.

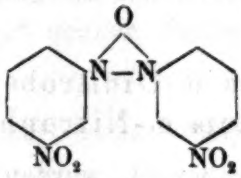
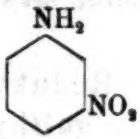
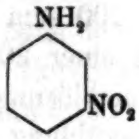
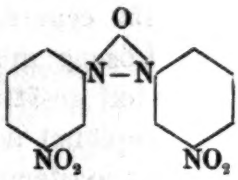
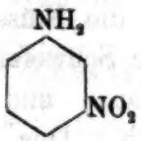
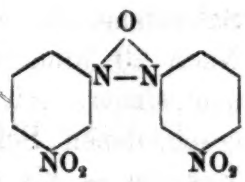
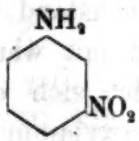
[2]) Zeitschr. f. Elektr. 7, 134 (1900/1901).



Zum Schluß sind in der folgenden Tabelle die Resultate, welche bei der Einwirkung von Ammoniumsulfid, -hydrosulfid, Natriumsulfid,, -disulfid, -pentasulfid und -hydrosulfid auf m-Dinitrobenzol erhalten wurden, zusammengestellt. Bei fast allen Versuchen wurden Spuren von m-Phenylendiamin erhalten, welche mit Hilfe der Bismarkbraunreaktion nachgewiesen wurden.

	Hauptprodukt	Nebenprodukt
I. Ammoniumsulfid.[1]) $(NH_4)_2S = 2NH_3 + S + 2H$ $2(NH_4)_2S + 3H_2O =$ $2NH_3 + (NH_4)_2S_2O_3 + 8H.$		 nur bei einem Versuch in ganz geringen Spuren nachweisbar.
II. Ammoniumhydrosulfid.[1]) $NH_4SH = NH_3 + S + 2H$ $2NH_4SH + 3H_2O =$ $(NH_4)_2S_2O_3 + 8H.$		bei vorsichtiger Reduktion: 

[1]) Bei der Verwendung von Ammoniumsulfid und Ammoniumhydrosulfid müssen die beiden hier angeführten Gleichungen berücksichtigt werden. Bei der Reduktion größerer Mengen m-Dinitrobenzol nach der in Gattermanns „Praxis des organischen Chemikers" S. 182 (6. Aufl.) angegebenen Methode scheidet sich am Boden des Kolben das gebildete Ammoniumthiosulfat in Form einer öligen konzentrierten wäßrigen Lösung aus. Quantitative Versuche müssen noch angestellt werden, um festzustellen, wie viel des Ammoniumsulfids bezw. -hydrosulfids nach Gleichung 1 und wie viel nach Gleichung 2 reagieren. Übrigens entsteht bei der Reduktion von p-Dinitrobenzol mit Schwefelammonium auch Ammoniumthiosulfat, wie Arppe (Ann. Chem. 96, 113) angibt.

	Hauptprodukt	Nebenprodukt
III. Natriumsulfid. $2Na_2S + 5H_2O = 2NaOH + Na_2S_2O_3 + 8H$.		
IV. Natriumhydrosulfid. $2NaSH + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 8H$.		Spuren von: 
V. Natriumdisulfid. $Na_2S_2 + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 6H$.	 87 %	 5,5 %
VI. Natriumpentasulfid. $Na_2S_5 + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 6H + 3S$.		

Experimenteller Teil.

I. Reduktion des m-Dinitrobenzols.

Das im Handel befindliche m-Dinitrobenzol enthält oftmals, außer den beiden Isomeren des m-Dinitrobenzols, auch noch Nitrobenzol und höher nitrierte Produkte. In einer Handelssorte ließen sich deutliche Mengen Pikrinsäure nachweisen. Mehrmaliges Umkristallisieren liefert zwar ein für manche Zwecke brauchbares Produkt, welches aber immer noch o-Dinitrobenzol und Dinitrothiophen enthält. Ersteres gibt mit Zink in alkoholischer Kalilauge eine deutliche Blaufärbung[1]), während letzteres schon von alkoholischem Kali rot gefärbt wird. Die Willgerodtsche Reinigungsmethode[2])

[1]) Vergl. M. Geisenheimer, Ber. 36, 4174 u. 39, 2526.
[2]) Ber. 25, 608.

liefert ein reines m-Dinitrobenzol. Für die folgenden Versuche wurde nur ein nach Willgerodt gereinigtes m-Dinitrobenzol verwandt.[1])

1. Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Ammoniumsulfhydrat zum m-Nitrophenylhydroxylamin.

17 g m-Dinitrobenzol wurden in einer Mischung von 150 ccm Alkohol und 200 ccm Essigester gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 20 g einer 20prozent., mit Schwefelwasserstoff gesättigten Ammoniaklösung, die man mit 20 ccm Alkohol verdünnt hat; durch Eiskühlung sorgt man dafür, daß die Reaktionstemperatur + 5° nicht übersteigt. Sehr bald beginnt die Schwefelabscheidung und die Flüssigkeit färbt sich braungelb. Nach 20 Minuten ist die Schwefelabscheidung beendet. Man neutralisiert mit Essigsäure und filtriert von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Das Filtrat destilliert man im Vakuum — bis ein Rückstand von 60 ccm bleibt — ab und spült diesen Rückstand mit wenig Wasser in ein Becherglas. Beim Abkühlen scheidet sich ein Gemisch von m-Nitranilin und m-Nitrophenylhydroxylamin ab, das man absaugt und auf Ton gut abpreßt. Das Filtrat liefert beim Sättigen mit Kochsalz und Abkühlen noch mehr m-Nitrophenylhydroxylamin. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol erhält man das reine m-Nitrophenylhydroxylamin[2]) vom Schmelzpunkt 118°. Mit Eisenchlorid behandelt, geht es in das bei 90°—91° schmelzende m-Nitronitrosobenzol[3]) über.

Bei einiger Übung läßt sich durch einen einfachen Reagenzglasversuch die Bildung des m-Nitrophenylhydroxylamins bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols zeigen. Man löst eine reichliche Messerspitze voll m-Dinitrobenzol in wenig Alkohol, fügt einige Tropfen Ammoniumhydrosulfidlösung

---

[1]) Bei einem so gereinigten m-Dinitrobenzol tritt natürlich die bei der kathodischen Reduktion beobachtete Blaufärbung, die durch Spuren von o-Dinitrobenzol verursacht wird, nicht auf. (Vergl. Brand, Ber. 38, 4013 [1905].) An den übrigen Resultaten ändert sich aber auch bei Verwendung von nach Willgerodt gereinigten m-Dinitrobenzols nichts.

[2]) Brand, Ber. 38, 4010 (1905).

[3]) Bamberger u. Hübner, 36, 3806 (1903).

zu und erwärmt schwach. Sobald die Braunfärbung beginnt, macht man mit Salzsäure sauer und fügt Eisenchlorid zu. Schüttelt man nun die Flüssigkeit mit Benzol, so nimmt dieses das m-Nitronitrosobenzol mit grüner Farbe auf.

2. Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Natriumsulfid.

Zur Verwendung gelangte sowohl käufliches Natriumsulfid ($Na_2S + 9H_2O$), als auch eine nach den Angaben von Küster[1]) bereitete Natriumsulfidlösung. Durch Titrieren wurde in beiden Fällen der Gehalt an Natriumsulfid ermittelt. Das selbst bereitete Natriumsulfid zeigte, wie zu erwarten war, dieselbe Wirkung wie das käufliche Natriumsulfid.

a) Reduktion ohne Zusatz von Essigester.

1. $$8\,m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + 6Na_2S + 3H_2O = 6NaOH + 3Na_2S_2O_3 + C_6H_4(NO_2).N{-}NC_6H_4(NO_2).$$ (O)

2. $$4\,m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + 6Na_2S + 7H_2O = 6NaOH + 3Na_2S_2O_3 + 4C_6H_4.(NO_2)NH_2.$$

Die Reduktion wurde nach den Angaben von Lobry de Bruyn[2]) ausgeführt. Die Aufarbeitung geschah in etwas anderer Weise, da es darauf ankam, nachzuweisen, daß auch die Reaktion 2. vor sich geht. Man dampft die stark alkalische Reaktionsflüssigkeit ein und gießt den Rückstand in wenig Wasser. Die erstarrte Masse saugt man ab und kocht sie nach dem Auswaschen mit Wasser mehrere Male mit Salzsäure aus. Das Filtrat sättigt man mit Ammoniak und gewinnt durch Absaugen und Ausäthern das m-Nitranilin. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man es rein vom Schmelzp. 114°. Es wurden zwischen 1—2 g m-Nitranilin erhalten. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde nach den Angaben Lobry de Bruyns weiter behandelt und daraus das m-Dinitroazoxybenzol vom Schmelzp. 146,5° erhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 53.

[2]) Vergl. Seite 449.

b) Reduktion in Gegenwart von Essigester.

17 g m-Dinitrobenzol wurden in 100 ccm Essigester und 150 ccm Alkohol gelöst und zu dieser siedenden Lösung etwa 1 Mol. (also etwas mehr als die für m-Dinitroazoxybenzol berechnete Menge) Natriumsulfid in Wasser gelöst zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich nicht wie beim vorigen Versuch braunschwarz, sondern braungelb und ist nach Beendigung der Reaktion nur schwach alkalisch. Man destilliert den Alkohol und Ester ab und gießt den Rückstand in Wasser. Die ausgeschiedene Kristallmasse saugt man ab, entfernt das gebildete Natriumthiosulfat durch Auswaschen mit Wasser und kocht schließlich einigemale mit Salzsäure aus.[1]) Den unlöslichen Rückstand filtriert man ab und kocht ihn mit 60—70 prozent. Alkohol, welcher das unveränderte m-Dinitrobenzol, nicht aber das m-Dinitroazoxybenzol aufnimmt. Dieses filtriert man ab und kristallisiert es aus konzentrierter Ameisensäure um. Das m-Nitranilin setzt man aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak in Freiheit. Die Ausbeute betrug

an m-Nitranilin: 6—7 g,
an m-Dinitroazoxybenzol: etwa 1 g,

während etwa 6 g m-Dinitrobenzol zurückgewonnen wurden.

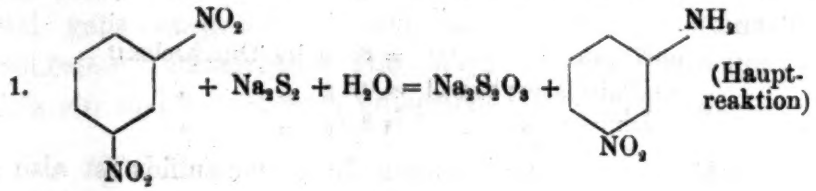
Damit ist also bewiesen, daß man m-Nitranilin und nicht m-Dinitroazoxybenzol als Hauptprodukt bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Schwefelnatrium erhält, wenn man die Wirkung der Hydroxylionen auf die Reduktionszwischenprodukte einschränkt.

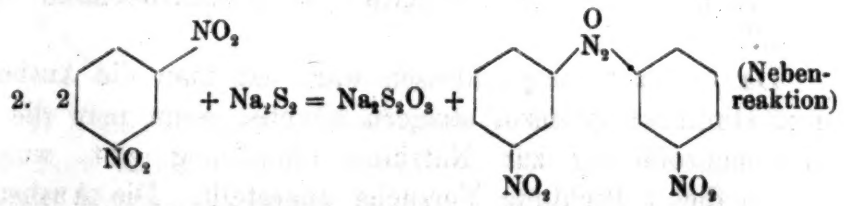
3. Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Natriumdisulfid.

Das zur Reduktion verwandte Natriumdisulfid wurde teils aus käuflichem Natriumsulfid, teils auch aus dem nach Küster bereiteten Natriumsulfid gewonnen. Da über die Wirkung dieses Reduktionsmittels in der Literatur sich die Angaben von Blanksma und Kunz widersprechen, wurde eine ganze

[1]) Verdünnte Salzsäure nimmt in der Hitze etwas m-Dinitrobenzol auf. Man muß deshalb die salzsaure Lösung nach dem Erkalten noch einmal filtrieren, um das ausgeschiedene m-Dinitrobenzol zu entfernen.

Reihe von Versuchen angestellt, um der Möglichkeit zu begegnen, daß unter gewissen Bedingungen m-Dinitroazoxybenzol, unter anderen hingegen m-Nitranilin entsteht. Im folgenden seien nur einige Versuche angeführt. Die Reduktionswirkung des Natriumdisulfids entspricht den beiden Gleichungen:





a) 1 Mol. m-Dinitrobenzol + 1 Mol. Natriumdisulfid (siehe Gleichung 1).

17 g m-Dinitrobenzol wurden in 170—180 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung etwas mehr als 1 Mol. Natriumdisulfid, in Wasser gelöst, allmählich zugefügt. Die Reduktion verläuft recht heftig, indem sich die Lösung — unter Abscheidung einer konzentrierten Natriumthiosulfatlösung — gelbrot färbt. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Nach dem Absaugen und Auswaschen des kristallinen Niederschlags kocht man diesen mit verdünnter heißer Salzsäure mehreremal aus und filtriert. Im Filtrat fällt man das m-Nitranilin mit Ammoniak. Der in Salzsäure unlösliche Teil wird mit 60—70 prozent. Alkohol zur Entfernung des m-Dinitrobenzols ausgekocht und das ungelöst gebliebene m-Dinitroazoxybenzol aus konzentrierter Ameisensäure umkristallisiert. Die Ausbeute betrug:

m-Nitranilin: 12 g im Durchschnitt = 87 % vom m-Dinitrobenzol,
m-Dinitroazoxybenzol: 0,8 g „ „ = 5,5 „ „ „

während m-Dinitrobenzol nur sehr wenig zurückgewonnen wurde.

b) 1 Mol. m-Dinitrobenzol + $^1/_2$ Mol. Natriumdisulfid.

Man verfuhr genau so wie vorhin, jedoch wandte man nur die Hälfte Natriumdisulfid an. Die Ausbeute an m-Nitranilin ging entsprechend zurück, während sehr viel m-Dinitrobenzol unangegriffen zurückerhalten wurde. Es wurden erhalten:

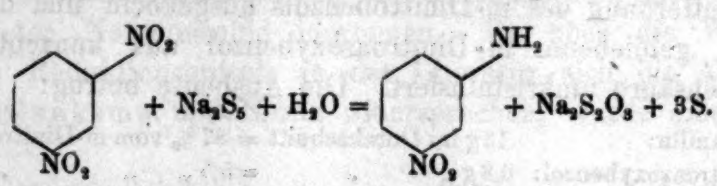
m-Nitranilin	= 6 g	im Durchschnitt
m-Dinitroazoxybenzol	= 0,8 g	„ „
m-Dinitrobenzol	= 6,5 g	„ „

Die Menge des angewandten Natriumdisulfids ist also auf die Art der Reduktionsprodukte des m-Dinitrobenzols ohne Einfluß.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß man die Ausbeute an m-Dinitroazoxybenzol steigern könnte, wenn man die m-Dinitrobenzollösung zur Natriumdisulfidlösung gibt, wurden auch in dieser Richtung Versuche angestellt. Die Ausbeuteverhältnisse blieben jedoch im wesentlichen dieselben. Ebenso änderte sich daran nichts, als die m-Dinitrobenzollösung mit dem Natriumdisulfid in der Kälte gemischt und einige Zeit stehen gelassen wurde. Es entsteht unter allen Bedingungen als Hauptprodukt m-Nitranilin.

4. Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Hilfe von Natriumpentasulfid.

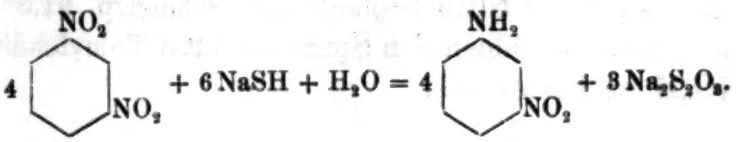
Zur Verwendung gelangte eine mit Schwefel gesättigte Lösung von Natriumsulfid. Die Reaktion wurde genau so vorgenommen wie beim Natriumdisulfid. Vor dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Schwefel jedoch erst abfiltriert und mehrmals mit verdünntem heißem Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute an m-Nitranilin war fast quantitativ. Die Reaktion verläuft entsprechend der Gleichung:



m-Dinitroazoxybenzol konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

5. Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Hilfe von Natriumhydrosulfid.

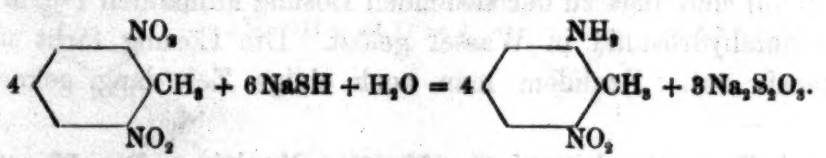
Die Lösung des Natriumhydrosulfids wurde nach den Angaben von Küster bereitet. Für die Herstellung des m-Nitranilins aus m-Dinitrobenzol eignet sich dieses Reduktionsmittel ganz ausgezeichnet und ist dem Schwefelammonium entschieden vorzuziehen. Die Wirkung des Natriumhydrosulfids auf m-Dinitrobenzol entspricht der Gleichung:



17 g m-Dinitrobenzol löst man in 150—170 ccm Alkohol und fügt allmählich zur kochenden Lösung die berechnete Menge Natriumhydrosulfidlösung ($= 1^1/_2$ Mol.). Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol ab, gießt den Rückstand in wenig Wasser und saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab. Das Filtrat schüttelt man mit Äther aus, wodurch man noch wenig m-Nitranilin gewinnen kann, und kocht es dann mit Tierkohle. Nach dem Filtrieren dampft man es ein und erhält so Natriumthiosulfat. Das abgesaugte rohe m-Nitranilin behandelt man wie bei den früheren Versuchen. Die Ausbeute an m-Nitranilin beträgt etwa 13 g. m-Dinitroazoxybenzol wurde nur in Spuren erhalten.

Im folgenden seien noch die Reduktionen einiger anderer Dinitrokörper und der Pikrinsäure mit Hilfe von Natriumhydrosulfid beschrieben.

II. Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols,



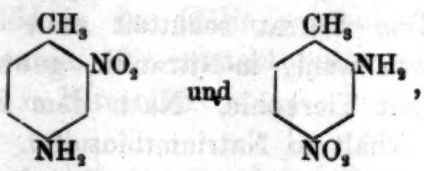
Die Dinitrotoluole werden schon durch sehr geringe Mengen von Natronlauge in alkoholischer Lösung verändert,

indem zum Teil komplizierte Produkte entstehen. Trotz der geringen Hydrolyse des Natriumhydrosulfids empfiehlt sich deswegen bei der Reduktion der Dinitrotoluole ein Zusatz von Essigester.

27 g 2,6-Dinitrotoluol löst man in 150 ccm Alkohol und 150 ccm Essigester und fügt zur kochenden Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Natriumhydrosulfid. Man destilliert den Alkohol und Ester ab und behandelt den Rückstand, wie beim m-Dinitrobenzol angegeben wurde. Die Ausbeute an 2-Amido-6-Nitro-1-toluol vom Schmelzp. 91,5°[1]) ist sehr gut. Nebenbei bilden sich Spuren des 2,6-Toluylendiamins (mit NO_2H nachgewiesen!).

III. Reduktion des 2,4-Dinitrotoluols.

Die Reduktion führt man genau so aus, wie beim 2,6-Dinitrotoluol angegeben wurde. Von den beiden möglichen isomeren Nitrotoluidinen:



entsteht in der Hauptsache das 2-Nitro-4-Amido-1-toluol (I) vom Schmelzpunkt 77,5°.[2]) Die Ausbeute beträgt 18—20 g auf 27 g 2,4-Dinitrotoluol, d. h. etwa 80% der Theorie. Kondensationsprodukte bilden sich nur in geringer Menge.

IV. Reduktion des 2,4-Dinitranilins.

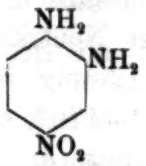
18 g fein pulverisiertes 2,4-Dinitranilin löst man in 300 ccm Alkohol und fügt zu der siedenden Lösung allmählich $1^1/_2$ Mol. Natriumhydrosulfid in Wasser gelöst. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Nachdem man noch einige Zeit lang gekocht

---

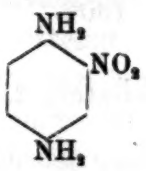
[1]) Cunerth, Ann. Chem. 172, 223; Noelting, Ber. 37, 1015 (1904).

[2]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 155, 14.

hat, destilliert man den größten Teil des Alkohols ab und läßt die dunkelrote Lösung stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich reichlich dunkelrote Nadeln ab, die man absaugt und zur Reinigung entweder in Salzsäure löst und mit Ammoniak fällt oder aus heißem Toluol umkristallisiert. So gewinnt man feine Nadeln vom Schmelzp. 196°—198°, welche das zuerst von Gottlieb[1]), später auch von Heim[2]) beschriebene 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin darstellen:



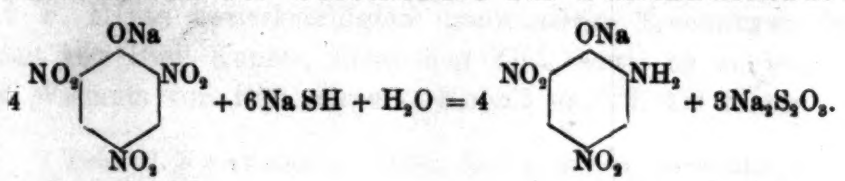
Dampft man die von den Kristallen abgesaugte Mutterlauge ein, so erhält man noch wenig 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin, welches aber 2-Nitro-1,4-Phenylendiamin[3])



enthält, wie schon der grün schillernde Glanz der noch gewonnenen Kristalle verrät. Behandelt man die so gewonnenen Kristalle nach der Vorschrift von Kehrmann[4]), so erhält man das 2-Nitro-1,4-Phenylendiamin vom Schmelzp. 137°, allerdings in sehr geringer Menge.

Wie Kehrmann[4]) fand, liefert 1,4-Dinitranilin auch mit Schwefelammonium außer dem 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin in geringer Menge das 2-Nitro-1,4-Phenylendiamin.

V. Reduktion der Pikrinsäure zur Pikrinaminsäure,



[1]) Ann. Chem. 85, 27. [2]) Ber. 21, 2305.
[3]) Ladenburg, Ber. 17, 147 u. Kehrmann, Ber. 28, 1707.
[4]) Ber. 28, 1707.

Man löst 23 g Pikrinsäure unter Zusatz von etwas Sodalösung in 150 ccm Wasser auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale auf. Dann fügt man allmählich etwas mehr als $1^1/_2$ Mol. Natriumhydrosulfid zu und setzt das Erwärmen noch $^1/_2$ Stunde lang fort. Die gebildete Pikraminsäure setzt man durch verdünnte Essigsäure in Freiheit und saugt sie ab. Bei dem Zusatz von Essigsäure zur Reduktionsmasse tritt immer ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure auf. Zur Reinigung löst man die Pikraminsäure in verdünnter Salzsäure und setzt sie durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniak zu der filtrierten salzsauren Lösung in Freiheit. Man gewinnt sie so vom Schmelzp. 169°—170°, also rein.[1]) In Form sehr schöner Nädelchen erhält man die Pikraminsäure, wenn man sie aus heißem Chloroform umkristallisiert, in dem sie sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute betrug 15 g, d. h. 83—84 % der Theorie.

Gießen, im Oktober 1906.

---

[1]) Vergl. Literatur im Beilstein 2, S. 732.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

66. Über neue Metalltrennungen im getrockneten Salzsäure-Strome[1]);

von

Paul Jannasch und **E. Heimann.**

Schon im Jahre 1882 hat E. Fischer eine Methode zur Trennung des Arsens vom Antimon angegeben[2]), die darauf beruht, daß Arsentrichlorid aus siedender Lösung in einem Chlorwasserstoffstrome leicht, Antimonchlorid dagegen nicht flüchtig ist. Auch von vielen anderen Metallen, deren Chloride sich aus salzsaurer Lösung nicht verflüchtigen, läßt sich das Arsen auf diese Weise trennen. —

Später[3]) versuchte der eine von uns die Destillation des Arsentrichlorids behufs seiner quantitativen Trennung von höher siedenden Metallchloriden nicht aus deren Lösung, sondern direkt im trockenen Chlorwasserstoffstrome zu bewerkstelligen. In Gemeinschaft mit F. Schmitt wurden sodann auf dieser Grundlage die Trennungen des Arsens von Blei, Kupfer und Eisen ausgearbeitet[4]) und hieran anschließend zusammen mit M. Müller und S. Grosse noch eine große Anzahl anderer Arsentrennungen, wie diejenigen von Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, Baryum usf.

Die durchgängig guten Erfolge der Trennungen legten den Gedanken nahe, diese Methode auch auf weitere leichter flüchtige Metallchloride auszudehnen, was zu den von F. Schmitt und F. Elias bewerkstelligten quantitativen Trennungen des Zinns von Blei, Kupfer, Eisen und Zink, sowie zu denjenigen des Wismuts von Blei, Kupfer, Kobalt und Nickel führte.

---

[1]) Siehe P. Jannasch: Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 263.

[2]) Z. anal. Ch. 21, 266.

[3]) Ber. 27, 3335 (1894).

[4]) Z. anorg. Ch. 9, 274 (1895).

Die nachstehende Untersuchung bringt zuvörderst eine Fortsetzung der in den Metallreihen noch fehlenden wichtigeren Trennungen.

Wir begannen hierbei mit der Trennung des Zinns vom Cadmium und schlossen daran diejenigen des Wismuts vom Cadmium und Silber. Auf Grund der stets erzielten sicheren und genauen Resultate ließ sich annehmen, daß auch das Antimon unter den vorliegenden Versuchsbedingungen von vielen im Chlorwasserstoffstrome schwerer flüchtigen Metallen trennbar sein würde, was die von uns zunächst vorgenommenen Trennungen dieses Metalles von Blei, Kupfer, Cadmium und Silber vollauf bestätigten.

Experimenteller Teil.

Die Ausführung der nachstehenden Trennungen geschah im allgemeinen in der folgenden Weise, und zwar unter Zugrundelegung des zuerst von Jannasch angegebenen Apparates.[1])

Die Substanz wurde im Destillationsgefäß (der sogenannten Schliffente) selbst abgewogen und mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Nachdem die Einwirkung der Säure beendigt war, verjagte man den Überschuß durch einen Luftstrom, wozu wir das Glas im Nickelluftbade auf 120° erwärmten. Der Rückstand wurde dann der Destillation im getrockneten Chlorwasserstoffstrome unterworfen. Die Gasentwickelung geschah im Kippschen Apparat aus Salmiak und reiner, vor allem möglichst arsenfreier Schwefelsäure. Die Vorlagegefäße wurden mit reinem Wasser beschickt und der Gasstrom derart reguliert, daß in der ersten Hauptvorlage keine Blasen während der Destillation austraten, andererseits aber auch die Flüssigkeit nicht zurückstieg. Dies kann erreicht werden, ohne daß sich die Geschwindigkeit des Gasstromes in sehr engen Grenzen bewegen müßte. Wollten wir das zurückbleibende Metallchlorid direkt in der Glasente zur Wägung bringen, was bei Blei, Cadmium und Silber keinerlei Schwierigkeiten machte,

---

[1]) Prakt. Leitfaden d. Gew.-Anal., II. Aufl., S. 266.

so mußten wir nach Beendigung der Destillation durch das noch heiße Rohr einen trockenen Luftstrom saugen, um allen Chlorwasserstoff daraus zu entfernen. Läßt man dagegen vorher erkalten, so zieht das hydroskopische Salzsäuregas Feuchtigkeit aus der Luft an, und das Gewicht wird zu hoch gefunden.

Abgesehen von diesen prinzipiell geringfügigen Änderungen sind dann die folgenden Trennungen genau nach den stets bewährten Angaben von Jannasch und seiner Schüler ausgeführt worden.

Zu den Filtrationen benutzt man mit bestem Erfolge die Trichter, welche Jannasch und Gottschalk[1]) kürzlich konstruierten.

Die Analysen haben wir auf die gefundene Verbindung der angewandten Substanz berechnet, wobei zuweilen Prozentzahlen über Hundert herauskommen. Will man das vermeiden, so muß man auf die angewandte Substanz direkt umrechnen, was ebenfalls von uns geschah.

I.

Trennung von Zinn und Cadmium.

Die reinen Metalle wurden nach dem Abwägen in der Glasente vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure gelöst, bezw. oxydiert und nach dem Eintrocknen im Nickelluftbade der Destillation im Chlorwasserstoffstrome unterworfen. Das gebildete Chlorzinn beginnt schon bei 140°—150° überzugehen und kondensiert sich dann in Form öliger Tropfen an den kälteren Stellen des Destilliergefäßes. Das Destillat läßt sich aber bequem und leicht durch vorsichtiges Erhitzen mit fächelnder Flamme weitertreiben. Neben dieser Verbindung, die wohl als Zinntetrachlorid anzusprechen ist, entsteht zugleich in beträchtlicher Menge ein zweites, schwerer flüchtiges, in feinen Kristallen auftretendes Derivat, welches, ohne zu schmelzen, sublimiert. Eine Temperatur von 280°—320° reicht schließlich völlig aus, um die quantitative Trennung in 2—2½ Stunden zu Ende zu führen, denn nach dieser Zeit

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 502.

ist keine neue Bildung eines Sublimates mehr zu bemerken. Die Destillation wurde alsdann unterbrochen, das Rohr noch möglichst heiß aus dem Luftbad genommen und das darin zurückgebliebene Chlorwasserstoffgas durch einen trockenen Luftstrom entfernt. Darauf spülten wir die Vorlageflüssigkeiten mit möglichst wenig Wasser in ein Becherglas. Zur Bestimmung des Zinns in dieser Lösung versetzten wir sie mit überschüssigem Ammoniak, wobei sich das Zinn teilweise als Hydroxyd ausschied, welcher flockige Niederschlag sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit bald auflöst. Wir erzielten so eine völlig klare, hellgelbe Lösung, wodurch gleichzeitig der Beweis erbracht war, daß kein Cadmium mit übergegangen sein konnte, denn dieses hätte sich entweder durch bloße Trübung der Lösung, oder bei vorhandenen wägbaren Mengen desselben durch wirkliche Niederschlagflocken bemerkbar machen müssen. Aus der Lösung fällten wir nunmehr durch Hinzufügung von wenig überschüssiger Salzsäure das Zinn als Schwefelverbindung aus. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde derselbe heiß abfiltriert und mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, das zur Verhütung des trüben Durchlaufens 10 % Ammoniumnitrat enthielt. Den Niederschlag trockneten wir auf dem Filter bei 90°, trennten ihn vom Papier sauber ab und veraschten letzteres für sich im gewogenen Porzellantiegel. Nach dem Hinzufügen der Hauptmenge des Niederschlages rösteten wir das Schwefelmetall langsam mittels einer kleinen Flamme, bis kein Schwefeldioxyd mehr zu riechen war. Wir ließen nun erkalten, durchfeuchteten die Masse mit mehreren Tropfen Salpetersäure, um etwa entstandenes metallisches Zinn zu oxydieren, verjagten die Säure auf dem Wasserbade und glühten zuletzt kräftig mit einem Gasbrenner bis zur Gewichtskonstanz. Das erhaltene Zinnoxyd besaß die charakteristische hellgraue Farbe und war in Säuren vollkommen unlöslich. Das im Destillationsgefäß zurückgebliebene Cadmiumchlorid brachten wir darin direkt zur Wägung und lösten es sodann in Wasser auf. Diese Lösung war stets vollständig klar, ein Beweis dafür, daß bei dem Cadmium kein Zinn zurückgeblieben sein konnte, dessen Gegenwart sich durch eine Trübung (bei Spuren) oder durch einen Nieder-

schlag (bei wägbarer Menge) bemerkbar gemacht hätte. Darauf fällten wir das Cadmium heiß mit einem geringen Überschuß von Natriumkarbonatlösung, welche in 30 ccm 10 g des reinen Salzes enthielt. Der Niederschlag wurde nach dem Aufkochen und mehrstündigem Stehenlassen kalt filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die ersten Tropfen des Filtrats laufen meist trübe durch, bald jedoch klärt sich dasselbe. Sobald dies der Fall ist, wechselt man das Becherglas und gibt die trübe Lösung auf das Filter zurück. Von diesem Zeitpunkt bleibt das Filtrat meist klar. Nach dem Auswaschen und Trocknen trennten wir den Niederschlag sorgfältig vom Filter, veraschten dieses nach dem Durchfeuchten mit einigen Tropfen Ammoniumnitratlösung vorsichtig und fügten dann alles Cadmiumkarbonat hinzu. Darauf glühten wir es bis zur Gewichtskonstanz, um es als Oxyd zu wägen. Die Vorsicht, das Filter mit Ammoniumnitrat zu durchfeuchten, ist deshalb angebracht, weil das metallische Cadmium, welches durch die reduzierende Wirkung der Filterkohle sonst entstehen würde, ausserordentlich flüchtig ist. — Das erhaltene hellbraune Oxyd löste sich klar in verdünnter Salzsäure auf, war also frei von Zinn, da geglühte Metazinnsäure absolut unlöslich in Säuren ist. Auch das Filtrat des Cadmiumkarbonatniederschlages gab (nach dem Ansäuern) mit Schwefelwasserstoff keine Fällung von Schwefelzinn, als ein weiterer Beweis für die vollkommene Abwesenheit des Zinns im Destillationsrückstand.

1. Analyse. — 0,2577 g Sn + 0,2586 g Cd = 0,5163 g angewandte Substanz gaben = 0,3268 g SnO_2 (berechnet = 0,3270 g) = 63,30 % (Theorie = 63,33 %), ferner 0,4223 g direkt in der Glasente gewogenes $CdCl_2$ (berechnet = 0,4217 g) = 81,79 % (Theorie = 81,68 %) und 0,2950 g CdO (berechnet = 0,2954 g) = 57,14 % (Theorie = 57,22 %).

2. Analyse. — 0,3300 g Sn + 0,3175 g Cd = 0,6475 g angewandte Substanz gaben = 0,4183 g SnO_2 (ber. = 0,4187 g) = 64,60 % (Theorie = 64,67 %); ferner 0,5174 g $CdCl_2$ (ber. = 0,5178 g) = 79,91 % (Theorie = 79,97 %) und 0,3622 g CdO (berechnet = 0,3627 g) = 55,94 % (Theorie = 56,01 %).

3. Analyse. — 0,4463 g Sn + 0,0154 g Cd = 0,4617 g angewandte Substanz gaben = 0,5670 g SnO_2 (ber. = 0,5663 g) = 122,80 % (Theorie = 122,66 %), bezw. 0,4468 g Sn (angewandt = 0,4463 g) = 96,78 % (Theorie = 96,67 %); ferner 0,0252 g $CdCl_2$ (ber. = 0,0255 g) = 5,46 % (Theorie = 5,44 %) und 0,0175 g CdO (ber. 0,0176 g) = 3,78 % (Theorie = 3,81 %).

II.

Trennung von Wismut und Cadmium.

Angewandt wurden hierzu die reinen Metalle, welche wir wiederum im Destillierrohr selbst abwogen und mit verdünnter Salpetersäure behandelten. Nach dem Verjagen der überschüssigen Säure erhitzten wir dann die entstandenen Nitrate im Chlorwasserstoffstrome. Das Wismut begann schon bei einer Temperatur von 180° zu destillieren. Es setzten sich im Knierohr kleine Tröpfchen einer farblosen Flüssigkeit ab, welche an den kälteren Stellen zu einer weißen Salzmasse erstarrten. Um die Destillation entsprechend zu beschleunigen, steigerten wir die Temperatur allmählich auf 260°—280° und zum Schluß auf 340°—350°. Dies kann gefahrlos geschehen, da Cadmiumchlorid sich bei dieser Temperatur nicht verflüchtigt. Das Wismutsublimat trieben wir durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme leicht und sicher weiter.

Bei dieser Trennung insbesondere machten wir die Beobachtung, daß die letzten kleinsten Anteile des Wismutchlorides nur schwierig übergingen, so daß selbst bei Steigerung der Temperatur auf 350° die vollkommene Trennung doch ungefähr drei Stunden in Anspruch nahm. Der Grund hierfür liegt anscheinend darin, daß Cadmiumnitrat bis 180° Konstitutionswasser festhält, in welchem es alsdann schmilzt. Wahrscheinlich ist es diese Schmelze, welche das Chlorid des Wismuts umschließt und so der Einwirkung des Gasstromes längere Zeit entzieht. Um genanntem Übelstande abzuhelfen, unterbrachen wir die Destillation, sobald sie träge wurde, ließen erkalten, fügten der rückständigen Salzmasse neuerdings 2—3 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzu und begannen von Neuem die Erhitzung im Chlorwasserstoffstrome. Mit dem Salzsäuregas entwickelt jetzt die Salpetersäure lebhaft Chlor, welches die von der Säure durchfeuchtete Salzmasse auflockert und so die letzten Anteile des flüchtigen Chlorids der vollen Einwirkung des Gasstromes wieder zugänglich macht. Es zeigte sich denn auch, daß bei Innehaltung dieser Maßregel das Wismut stets schneller überdestillierte. Auch bei anderen Salzsäurestromtrennungen hat sich das letztere Verfahren gut

bewährt, da es die Destillation stets mehr oder weniger beschleunigt.

Die in einer Porzellanschale gesammelten Vorlageflüssigkeiten wurden auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, mit wenig Salpetersäure wieder aufgenommen und das Wismut nach Jannasch[1]) gefällt, indem man die Lösung in ein Gemisch von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd eintropfen läßt. Der Niederschlag hatte stets die bekannten, für seine quantitative Wägung so wertvollen Eigenschaften. Er wurde nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen vom Filter gelöst und letzteres für sich im gewogenen Porzellantiegel verascht. Darauf gaben wir die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, durchtränkten mit einigen Tropfen Salpetersäure, trockneten auf dem Wasserbade ein, verjagten die Hauptmenge Salpetersäure im offenen Luftbade (Nickelbecher) und glühten schließlich gelinde bis zur Gewichtskonstanz. In das ammoniakalische Filtrat wurde eine Zeitlang Schwefelwasserstoff eingeleitet, um den Beweis zu erbringen, daß sich im Chlorwasserstoffstrome kein Cadmium verflüchtigt hatte. Wir konnten aber niemals eine Trübung, bezw. Fällung von gelbem Cadmiumsulfid dabei beobachten. — Im Glasrohr bleibt das Cadmium als Chlorid zurück, welches nach Entfernung des Salzsäuregases zunächst unmittelbar als solches gewogen wurde und danach erst in wäßriger Lösung mit Natriumkarbonat zur Ausfällung kam usf. (vergl. oben Trennung von Zinn und Cadmium). — Wismut war niemals bei dem Cadmium zurückgeblieben, da sich einerseits der nichtflüchtige Rückstand vollkommen klar in Wasser löste, andererseits das geglühte Cadmiumoxyd nach dem Auflösen in wenig Salzsäure mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nicht die geringste Trübung gab.

1. Analyse. — 0,3163 g Bi + 0,3013 g Cd = 0,6176 g angewandte Substanz gaben = 0,3520 g Bi_2O_3 (ber. = 0,3525 g) = 56,99 % (Theorie = 57,11 %); ferner 0,4923 g $CdCl_2$ (ber. = 0,4914 g) = 79,72 % (Theorie = 79,56 %) und 0,3442 g CdO (ber. = 0,3434 g) = 70,16 % (Theorie = 70,00 %).

2. Analyse. — 0,3074 g Bi + 0,2916 g Cd = 0,5990 g angewandte Substanz gaben = 0,3419 g Bi_2O_3 (ber. = 0,3428 g) = 57,08 % (Theorie = 57,22 %; ferner 0,4761 g $CdCl_2$ (ber. = 0,4754 g) = 79,50 % (Theorie =

[1]) A. a. O. S. 245.

79,37 %) und 0,3320 g CdO (ber. = 0,3331 g) = 55,48 % (Theorie = 55,61 %).

3. Analyse. — 0,3150 g Bi + 0,0780 g Cd = 0,3930 g angewandte Substanz gaben = 0,3521 g Bi_2O_3 (ber. = 0,3513 g) = 89,59 % (Theorie = 89,38 %), ferner 0,1273 g $CdCl_2$ (ber. = 0,1272 g) = 32,39 % (Theorie = 32,37 %) und 0,0885 g CdO (ber. = 0,0891 g) = 22,52 % (Theorie = 22,67 %).

III.

Trennung von Wismut und Silber.

Zur Ausführung dieser Trennung benutzten wir metallisches Wismut und reines trockenes Silbernitrat. Die Substanzen wogen wir wieder in der Glasente ab und behandelten sie mit Salpetersäure in der schon beschriebenen Weise. Die Destillation verlief sehr glatt und das Wismut wurde bei weitem nicht in dem Maße von dem entstandenen Chlorsilber zurückgehalten, wie bei seiner Trennung vom Cadmium, so daß wir schon nach weniger als 2 Stunden mit Erhitzen aufhören konnten, weil sich kein neues Suhlimat mehr im Ableitungsrohr des Destillationsgefäßes zeigte. Auch genügte eine Temperatur von 260° vollkommen, um das Wismut in der angegebenen Zeit quantitiv überzutreiben. Die gesammelten klaren Vorlageflüssigkeiten wurden wieder zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, wobei völlige Lösung eintrat. Erst dies darf als ein vollgültiger Beweis für die Abwesenheit von Silber angesehen werden, denn da die Vorlageflüssigkeit stark salzsauer ist, konnten sich etwa mit übergegangenen Spuren von Chlorsilber auch gelöst darin befinden. Das Wismut wurde sodann mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt und als Oxyd bestimmt (vergl. Trennung II). Das Chlorsilber brachten wir zuerst direkt im Destillator zur Wägung, lösten es dann in Ammoniak, fällten es mit Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure wieder aus und wogen es nochmals als Chlorid in der bekannten Weise. Die obige ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers erschien völlig klar, enthielt also kein Wismut, ferner war auch letzteres in dem eingeengten Filtrat der Chlorsilberfällung mit der so ungemein empfindlichen Ammoniakwasserstoffsuperoxydprobe nicht nachweisbar.

1. Analyse. — 0,2935 g Bi + 0,3365 g $AgNO_3$ = 0,6300 g angewandte Substanz gaben 0,3266 g Bi_2O_3 (berechnet = 0,3272 g) = 51,84 % (Theorie = 51,95 %),; ferner 0,2836 g direkt in der Glasente gewogenes AgCl (ber. = 0,2839 g) = 45,02 % (Theorie = 45,06 %) und 0,2838 g gefälltes AgCl (ber. = 0,2839 g) = 45,05 % (Theorie = 45,06 %).

2. Analyse. — 0,3093 g Bi + 0,3053 g $AgNO_3$ = 0,6146 g angewandte Substanz gaben = 0,3455 g Bi_2O_3 (ber. = 0,3449 g) = 56,24 % (Theorie = 56,12 %); ferner 0,2572 g direkt in der Glasente gewogenes AgCl (ber. = 0,2576 g) = 41,85 % (Theorie = 41,91 %) und 0,2577 g gefälltes AgCl (ber. = 0,2576 g) = 41,93 % (Theorie = 41,91 %).

3. Analyse. — 0,3840 g Bi + 0,0403 g $AgNO_3$ = 0,4243 g angewandte Substanz gaben = 0,3838 g metallisches Bi (gegeben 0,3840 g) = 90,85 % (Theorie = 90,50 %); ferner 0,0341 g direkt in der Glasente gewogenes AgCl (ber. = 0,0340 g) = 8,03 % (Theorie = 8,01 %) und 0,0338 g gefälltes AgCl (ber. = 0,0340 g) = 7,97 % (Theorie = 8,01 %).

Das leichte und sichere Gelingen der drei vorstehenden quantitativen Trennungen ist vor allem in der sehr großen Differenz der Siedepunkte der dabei entstehenden Metallchloride begründet. Das Zinnchlorid siedet bereits bei 112°—115° und das Wismutchlorid bei etwa 430°, während der Siedepunkt des Cadmiumchlorids erst bei 900° und der des Silberchlorids noch höher liegt, so daß es sich also hier um Siedepunktsdifferenzen von 470° bis über 900° handelt. Damit war gleichzeitig mit Bestimmtheit vorauszusagen, daß auch Antimon sich von den zuletzt genannten Metallen durch Abdestillation seines Chlorides, welches bei ca. 220° siedet, trennen lassen würde. Ebenso gewiß durfte man annehmen, daß Antimon auch von Blei und Kupfer, deren Chloride über 900° hinaus sieden, im Salzsäurestrom genau trennbar sei. Die folgenden Antimonmetalltrennungen sind eine Bestätigung der gegebenen theoretischen Voraussetzung.

IV.

Trennung von Antimon und Blei.

Hierzu benutzten wir metallisches Antimon und Bleinitrat. Die Vorbereitungen zur Destillation im Glasrohr geschahen genau wie früher. Schon bei 150° beginnt das sich bildende Antimonchlorid zu destillieren und sammelt sich im Knierohr in Form öliger Tropfen an, die an den kälteren Stellen butterartig erstarren. Sobald sich die Destillationsgeschwindigkeit verringerte, steigerten wir allmählich die Temperatur bis auf

250° und unterbrachen schließlich den Versuch, wenn sich längere Zeit kein Anflug von Chlorantimon mehr zeigte. Die in einem geräumigen Becherglase gesammelten Vorlageflüssigkeiten wurden mit Wasser auf ca. 750 ccm verdünnt und nun mit so viel Salzsäure versetzt, daß völlig klare Lösung eintrat. In dieselbe leitet man bei Wasserbadtemperatur langsam Schwefelwasserstoff ein, bis sich die Fällung des Schwefelantimons klar abgesetzt hat. Darauf filtrierten wir heiß durch ein gewogenes Asbeströhrchen, wuschen mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus und trockneten den Niederschlag bei 100°. Das Asbestrohr wurde sodann horizontal eingeklammert und unter beständigem Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd so lange schwach erhitzt, bis sämtlicher überschüssiger Schwefel vertrieben war. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom wurde das reine Sulfür zur Wägung gebracht.[1]) Dieses so erhaltene Präparat lösten wir zur Prüfung auf Blei in starker Salzsäure und versetzten die von dem Asbest abfiltrierte Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, wobei stets eine hellgelbe und völlig klare Flüssigkeit entstand, während bei Anwesenheit von Blei eine schwarze Trübung, bezw. ein Niederschlag zurückgeblieben wäre. — Der nichtflüchtige Rückstand an Bleichlorid wurde als solcher zunächst gewogen. Darauf spülten wir die Verbindung mit heißem Wasser in ein Becherglas und erwärmten darin, bis vollständig klare Lösung eintrat, was nicht möglich gewesen wäre, hätte das vorliegende Bleichlorid noch geringe Mengen von Antimonsalz eingeschlossen. Das Blei fällten wir sodann entweder als Sulfat oder als Superoxydhydrat. Im ersteren Falle setzten wir der heißen wässrigen Lösung 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:10) zu und erhitzten (nach dem Verdünnen mit Alkohol zum doppelten Volumen) auf dem Wasserbade bis der Niederschlag sich klar abgesetzt hatte. Nach dem Abfiltrieren wuschen wir mit 50prozent. Alkohol aus, trockneten bei 90° und trennten den Niederschlag vom Filter. Letzteres wurde vorsichtig im gewogenen Porzellantiegel für sich verascht, die geringe Menge reduziertes Blei mit einem Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht und nach dem Zugeben des Gesamtniederschlages

[1]) A. a. O. S. 226.

mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure abgeraucht. — Die Fällung als Superoxydhydrat nahmen wir nach der Methode von Jannasch[1]) vor, indem wir die Lösung des Bleichlorids in eine Mischung von Ammoniak und überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd eintropfen ließen und den ausgeschiedenen Niederschlag nach längerem Stehenlassen abfiltrierten. Derselbe wurde mit verdünntem Ammoniak (1:1) und dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filter trockneten wir und veraschten es für sich im Porzellantiegel, lösten wieder die geringen Mengen Blei, die durch die reduzierende Wirkung der Filterkohle entstanden waren, in Salpetersäure auf und glühten den Gesamtniederschlag nach vorsichtigem Verjagen der Stickoxyde gelinde mit höchstens zollhoher Flamme bis zur Gewichtskonstanz.

1. Analyse. — 0,2288 g Sb + 0,3164 g Pb $(NO_3)_2$ = 0,5452 g angewandte Substanz gaben = 0,3191 g Sb_2S_3 (ber. = 0,3204 g) = 58,53 % (Theorie = 58,76 %), ferner 0,2654 g direkt im Rohr gewogenes $PbCl_2$ ber. = 0,2657 g) = 48,68 % (Theorie = 48,73 %) und 0,2136 g PbO (ber. = 0,2131 g) = 39,18 % (Theorie = 39,08 %.

2. Analyse. — 0,1845 g Sb + 0,2958 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,4803 g angewandte Substanz gaben = 0,2585 g Sb_2S_3 (ber. = 0,2583 g) = 53,82 % (Theorie = 53,79 %); ferner 0,2482 g $PbCl_2$ (ber. = 0,2483 g) = 51,68 % (Theorie = 51,69 %).

3. Analyse. — 0,2786 g Sb + 0,0541 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,3327 g angewandte Substanz gaben = 0,3910 g Sb_2S_3 (ber. = 0,3901 g) = 117,52 % (Theorie = 117,25 %) oder in Umrechnung = 0,2793 g Sb (gegeben = 0,2786 g) = 83,94 % (Theorie = 83,74 %), ferner 0,0454 g $PbCl_2$ (ber. 0,0454 g) = 13,65 % (Theorie = 13,65 %) und 0,0499 g $PbSO_4$ (ber. = 0,0495 g) = 15,00 % (Theorie = 14,88 %).

V.

Trennung von Antimon und Kupfer.

Für diese Trennung verwandten wir die reinen Metalle, von denen wir abgewogene Mengen direkt im Destillierapparate mit Salpetersäure behandelten. Nach vollendeter Einwirkung verjagten wir die überschüssige Säure und destillierten dann das Antimon im Chlorwasserstoffstrome über. Wiederum begann die Verflüchtigung des Metalles bei 150°, doch machte sich zum Schluß ein bis auf 300°—320° gesteigertes Erhitzen

[1]) A. a. O. S. 103.

nötig, um das Antimon quantitativ überzutreiben. Als sich nach ungefähr 2 Stunden kein neues Destillat mehr im Knierohr ablagerte, unterbrachen wir das Erhitzen und bestimmten nunmehr das Antimon in den Vorlageflüssigkeiten wie bei der vorherigen Trennung. Das erhaltene Antimontrisulfid wurde nach dem Wägen in Salzsäure gelöst und diese Lösung zur Prüfung auf Kupfer mit Natronlauge und Schwefelnatrium versetzt. Da sich keine schwarzen Flocken ausschieden und die Lösung selbst rein hellgelb gefärbt blieb, so konnte kein Kupfer mit übergegangen sein. — Der nichtflüchtige Anteil der angewandten Substanz erwies sich als ein Gemenge von Chlorür und Chlorid von wechselnder Zusammensetzung, so daß wir hier von einer Bestimmung durch direkte Wägung des Chlorkupfers absehen mußten. Wir lösten dasselbe daher sofort in heißem Wasser, dem man zur Oxydation des Chlorürs 2—3 Tropfen Salpetersäure zusetzte, spülten diese Lösung in eine Porzellanschale und erhitzten sie zum Sieden. Die Flüssigkeit war stets völlig klar, konnte also kein Antimon enthalten, da dieses sich in der so ganz schwach salpetersauren Lösung als basisches Salz hätte ausscheiden müssen. Das Kupfer fällten wir sodann aus der siedenden Lösung durch frisch bereitete Natronlauge, die wir vorsichtig in geringem Überschuß zusetzten. Die Fällung von Kupferoxyd wurde noch einige Zeit in gelindem Sieden erhalten und nach dem Absetzen des Niederschlages heiß abfiltriert. Besondere Sorgfalt verwandten wir auf das Auswaschen mit heißem Wasser, das so lange fortgesetzt wurde, bis ein Tropfen des Filtrates beim Verdampfen auf dem Platinblech absolut keinen Rückstand mehr hinterließ. Nach dem Trocknen entfernten wir den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter und veraschten dieses für sich im Porzellantiegel. Darauf gaben wir die Hauptmenge des Kupferoxyds hinzu und glühten anhaltend und kräftig im offenen Tiegel mit vollkommen farblos brennender Flamme bis zur Gewichtskonstanz.

1. Analyse. — 0,3034 g Sb + 0,2805 g Cu = 0,5839 g angewandte Substanz gaben 0,4241 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4248 g) = 72,63 % (Theorie = 72,76 %) und 0,3514 g CuO (ber. = 0,3511 g) = 60,18 % (Theorie = 60,12 %).

2. Analyse. — 0,2788 g Sb + 0,2884 g Cu = 0,5672 g angewandte Substanz gaben = 0,3893 g Sb_2S_3 (ber. = 0,3904 g) = 68,63 % (Theorie =

68,82 %) und 0,3619 g CuO (ber. = 0,3609 g) = 63,80 % (Theorie = 63,64 %).

3. Analyse. — 0,3307 g Sb + 0,0171 g Cu = 0,3478 g angewandte Substanz gaben = 0,4622 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4630 g) = 132,90 % (Theorie = 133,13 %) bez. 0,3301 g Sb (gegeben = 0,3307 g) = 94,91 % (Theorie = 95,08 %) und 0,0214 g CuO (berechnet = 0,0214 g) = 6,15 % (Theorie = 6,15 %).

VI.

Trennung von Antimon und Cadmium.

Als Versuchsmaterial gelangten auch hier wieder die reinen Metalle zur Anwendung. Die abgewogene Substanzmenge wurde in der geschilderten Weise mit Salpetersäure behandelt und danach der Destillation im Chlorwasserstoffstrom unterworfen. Wie bei den übrigen Antimontrennungen, zeigten sich auch hier schon bei 150° die ersten öligen Destillattropfen, die später erstarrten. Die letzten Anteile gingen jedoch, bedingt durch die Gegenwart des Cadmiums (siehe w. o. bei II.), wieder schwieriger über, so daß ein mindestens dreistündiges Erhitzen (am Ende bei 320°—340°) nötig war. Wollten wir rascher zum Ziele gelangen, so unterbrachen wir wieder, wie in dem analogen früheren Falle, die Destillation, nachdem die Hauptmenge des Antimonchlorids übergegangen war, lockerten das Gemenge durch Hinzufügen einiger Tropfen Salpetersäure auf und fuhren alsdann mit der Abdestillation fort. Das Antimon in den Vorlageflüssigkeiten bestimmten wir wieder als Sulfür. Es war frei von Cadmium, da es nach dem Lösen in Salzsäure mit Ammoniak und Schwefelammonium eine völlig klare, blaßgelbe Lösung gab, während sonst Cadmiumsulfid sich als gelber Niederschlag hierbei abgeschieden hätte. — Das Cadmiumchlorid wogen wir zuerst im Destillationsgefäß, lösten es sodann in wenig Wasser und nahmen in einem Becherglase die Ausfällung mit Natriumkarbonat in der Hitze vor. Nach dem Erkalten filtrierten wir den Niederschlag ab und behandelten ihn schließlich in der weiter oben beschriebenen Weise. Da die wäßrige Lösung des Cadmiumchlorids völlig klar war, so mußte sie auch frei von Antimon sein, welches sicher als unlösliches basisches Salz zurückgeblieben wäre. Bereits 1 mg

desselben verursacht unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine deutlich hervortretende Trübung.

1. Analyse. — 0,2993 g Sb + 0,3305 g Cd = 0,6298 g angewandte Substanz gaben = 0,4194 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4191 g) = 66,59 % (Theorie = 66,54 %); ferner 0,5394 g direkt in der Glasente gewogenes $CdCl_2$ (ber. = 0,5390 g) = 83,70 % (Theorie = 83,68 %) und 0,3765 g gefälltes CdO (ber. = 0,3775 g) = 59,78 % (Theorie = 59,95 %).

2. Analyse. — 0,2964 g Sb + 0,3346 g Cd = 0,6310 g angewandte Substanz gaben = 0,4138 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4150 g) = 65,58 % (Theorie = 65,77 %); ferner 0,5460 g $CdCl_2$ (ber. = 0,5457 g) = 86,53 % (Theorie = 86,48 %) und 0,3829 g CdO (ber. = 0,3822 g) = 60,68 % (Theorie = 60,58 %).

3. Analyse. — 0,3219 g Sb + 0,0262 g Cd = 0,3481 g angewandte Substanz gaben = 0,4508 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4507 g) = 129,50 % (Theorie = 129,48 %) bezw. 0,3220 g Sb (ber. = 0,3219 g) = 92,50 % (Theorie = 92,48 %); ferner 0,0431 g $CdCl_2$ (ber. = 0,0427 g) = 12,41 % (Theorie = 12,27 %) und 0,0296 g CdO (berechnet = 0,0299 g) = 8,50 % (Theorie = 8,60 %).

VII.

Trennung von Antimon und Silber.

Metallisches Antimon und Silbernitrat wurden in der Schliffente abgewogen und nach dem Behandeln mit Salpetersäure der Destillation im Chlorwasserstoffstrom unterworfen. Diese Trennung verlief außerordentlich schnell und leicht, so daß im Mittel einstündiges Erhitzen bei ca. 250° genügte, um alles Antimon überzutreiben. Im Destillat bestimmten wir letzteres Metall wieder als Sulfür, im Asbeströhrchen gewogen. Dieses Präparat mußten wir direkt auf eventuelle Gegenwart von Silber prüfen. Die Vorlageflüssigkeiten waren zwar stets völlig klar, doch konnte dies noch nicht als vollgültiger Beweis für die Anwesenheit von Chlorsilber angesehen werden, da letzteres in stark salzsaurer Flüssigkeit erheblich löslich ist. Beim Verdünnen solcher Lösungen scheidet es sich zwar als Niederschlag ab, doch konnten wir auch diese Eigenschaft im vorliegenden Falle nicht zum Silbernachweis benutzen, da auch Antimon zugegen war, das gleichzeitig als basisches Salz mitfällt. Wir oxydierten daher das gewogene Antimonsulfür mit starker Salpetersäure, filtrierten und setzten dem verdünnten Filtrat einige Tropfen Salzsäure zu. Es schied sich hierbei

kein Chlorsilber aus: das gewogene Antimonsulfid war also rein. — Den Destillationsrückstand von Chlorsilber brachten wir im Rohr selbst zur Wägung, lösten ihn alsdann in Ammoniak, spülten diese Flüssigkeit in ein großes Becherglas und fällten nochmals mit Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure. Da die ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers völlig klar war, so mußte sie auch frei von Antimon sein, weil letzteres hierbei ungelöst zurückgeblieben wäre.

1. Analyse. — 0,3007 g Sb + 0,3581 g $AgNO_3$ = 0,6588 g angewandte Substanz gaben = 0,4220 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4210 g) = 64,06 % (Theorie = 63,91 %); ferner 0,3024 g in der Schliffente gewogenes AgCl (ber. = 0,3021 g) = 45,90 % (Theorie = 45,86 %) und 0,3019 g gefälltes AgCl (ber. = 0,3021 g) = 45,83 % (Theorie = 45,86 %).

2. Analyse. — 0,3300 g Sb + 0,3612 g $AgNO_3$ = 0,6912 g angewandte Substanz gaben = 0,4612 g Sb_2S_3 (ber. = 0,4620 g) = 66,72 % (Theorie = 66,85 %); ferner 0,3052 g unmittelbar gewogenes AgCl (ber. = 0,3047 g) = 43,15 % (Theorie = 43,08 %) und 0,3045 g gefälltes AgCl (ber. = 0,3047 g) = 43,05 % (Theorie = 43,08 %).

3. Analyse. — 0,4068 g Sb + 0,0436 g $AgNO_3$ = 0,4504 g angewandte Substanz gaben = 0,5700 g Sb_2S_3 (ber. = 0,5696 g) = 126,55 % (Theorie = 126,46 %) bezw. 0,4071 g Sb (gegeben = 0,4068 g) = 90,38 % (Theorie = 90,32 %); ferner = 0,0366 g direkt gewogenes AgCl (ber. = 0,0368 g) = 8,13 % (Theorie = 8,17 %) und 0,0369 g gefälltes AgCl (ber. = 0,0368 g) = 8,19 % (Theorie = 8,17 %).

67. Zur Abwehr;

von

P. Jannasch und **E. Heimann.**

Die in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten quantitativen Trennungen in einem getrockneten Salzsäurestrome gewährleisten aufs neue die vollkommene Zuverlässigkeit und Genauigkeit, sowie die allgemeine Anwendbarkeit dieser auf einer großen Verschiedenheit der Siedepunkte von Metallchloriden beruhenden Methode. Ihre Grundlage ist demnach in erster Linie eine physikalische, wie diejenige der Chlor- bezw. Brommethode, deren prinzipielle Richtigkeit noch niemals ein exakter Analytiker angezweifelt oder gar angegriffen hat. Daß auch die chemische Unterlage der Salzsäurestrommethode, die Reduktion der Arsensäure zu Arsentrioxyd bezw. ihre Umsetzung in Arsentrichlorid, ferner die glatt sich vollziehenden Überführung der Nitrate in die Chloride eine gesunde ist, beweisen die Leichtigkeit und Schnelligkeit, womit man in der Glasschliffente[1]) Arsensäure, Wismutnitrat usw. durch einen erhitzten Salzsäurestrom quantitativ verflüchtigen kann. Schon von diesem rein sachlichen Standpunkte aus war der von Friedheim[2]) im vorigen Jahre gegen die Richtigkeit der Salzsäurestrommethode gerichtete Angriff als ein geradezu rätselhafter zu bezeichnen.

Wir haben jetzt die hauptsächlich in Frage kommenden der von Friedheim angegriffenen Methoden aufs Gewissenhafteste nachgeprüft. Um zunächst dem Vorwurfe zu begegnen, daß die Trennungen nur bei Anwendung ganz bestimmter Mengenverhältnisse von je 0,25—0,3 g Substanz der einzelnen Metalle gelingen, dann also keinen allgemeinen praktischen Wert besäßen, führten wir auch eine Anzahl Analysen aus, bei denen das nicht flüchtige Metall nur einen geringen

---

[1]) Siehe Prakt. Leitf. d. Gew.-An. von P. Jannasch, S. 189 u. 266.
[2]) Z. analyt. Chem. 54, 465 (1905).

Prozentsatz der Gesamtsubstanz ausmachte. Das ungekehrte Mischungsverhältnis tritt bei jeder Analyse gegen Schluß der Destillation von selbst ein, wenn nämlich der größte Teil des flüchtigen Chlorids bereits übergegangen ist, und wir hielten es daher natürlich für überflüssig, besondere Trennungen für solche eventuelle Gemische ebenfalls unserer Arbeit einzureihen.

I.

Trennung von Arsen und Blei.

Wie in den Analysen der voranstehenden Abhandlung wurde auch hier das Substanzgemenge, bestehend aus Bleinitrat und arseniger Säure, direkt im Einschliffrohr abgewogen, darin mit überschüssiger Salpetersäure behandelt, wieder im Luftstrom bei 120° getrocknet und schließlich im Chlorwasserstoffstrome abdestilliert. Schon bei 180° beginnt das Chlorarsen sich zu verflüchtigen, was man daran erkennt, daß sich im Ableitungsrohr ölige Tropfen bilden. Diese sind leicht durch gelindes Erhitzen mit fächelnder Flamme weiter zu treiben. Mit steigender Temperatur nimmt die Destillationsgeschwindigkeit erheblich zu, und man erhitzt daher zweckmäßig gegen Ende der Operation bis auf 250° (eventuell noch entsprechend höher). Bei dieser Temperatur war die Destillation nach weniger als zwei Stunden beendet, denn es setzte sich auch nach längerem Erhitzen kein neues Destillat mehr im Knierohr ab. Wir hörten nun mit Erhitzen auf, unterbrachen den Gasstrom und spülten die gesamten Vorlageflüssigkeiten quantitativ in ein großes Becherglas. In dieser Lösung bestimmten wir das Arsen in einem Falle als Sulfür, in den übrigen Fällen als Magnesiumpyroarseniat. — Zur Ausfällung als Schwefelverbindung verdünnt man die Arsenlösung im Becherglas mit Wasser auf etwa 750 ccm und leitet bei Wasserbadtemperatur langsam Schwefelwasserstoff ein, bis sich die Fällung klar abgesetzt hat. Der Niederschlag wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 100° getrocknet und im geschlossenen Filtergläschen zur Wägung gebracht. Be-

quemer und sicherer führt die Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat zum Ziel. Zu diesem Zwecke spült man die Vorlageflüssigkeiten mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale und dampft sie unter häufigem Zusatz von Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbad zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf, setzt reichlich Ammoniak hinzu und fällt das Arsen mit frisch bereiteter Magnesiamixtur als Ammoniummagnesiumarseniat. Nachdem diese Fällung unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang an einem möglichst kühlen Orte gestanden hat, ist abzufiltrieren und mit kaltem Ammoniak (1 : 1) auszuwaschen. Den Niederschlag löst man nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter los, extrahiert das letztere mit warmer verdünnter Salpetersäure (aus der Spritzflasche) und gibt die Lösung quantitativ in einen geräumigen Porzellantiegel. Nach dem Eintrocknen darin wird die Hauptmenge des Arseniats hinzugefügt und geglüht: erst vorsichtig, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar macht, dann erst mit voller Flamme bis zur Gewichtskonstanz. Nach beiden Fällungsmethoden resultierten bleifreie Arsenniederschläge, denn das von uns erhaltene Sulfür löste sich völlig klar in Schwefelammonium auf, wobei Spuren von Blei sich als schwarzes Sulfid hätten abscheiden müssen. Das Magnesiumpyroarseniat wurde in Salzsäure gelöst und das Arsen in der Wärme mit Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Dieser Niederschlag löste sich gleichfalls in Schwefelammonium ohne Abscheidung von Bleisulfid auf. Auch die ammoniakalischen Filtrate der Arsenfällungen waren frei von Blei, was gleichfalls durch Versetzen derselben mit Schwefelammonium bewiesen werden konnte. — Den Destillationsrückstand von Bleichlorid wägt man zuerst direkt im Einschliffapparat selbst und bestimmt das Blei dann nochmals als Oxyd, nachdem es durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt worden ist. Das Filtrat von dieser Fällung, in dem sich etwa zurückgebliebenes Arsen in Form von Ammoniumarseniat hätte befinden können, säuerten wir zur Prüfung darauf mit Salzsäure an und leiteten in der Wärme mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff ein. Es entstand hierbei nicht der geringste Niederschlag, und die Abwesenheit von Arsen war somit bewiesen.

1. Analyse. — 0,3406 g As_2O_3 + 0,3384 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,6790 g angewandte Substanz gaben = 0,4254 g As_2S_3 (ber. = 0,4235 g) = 62,65 % (Theorie = 62,37 %); ferner 0,2840 g direkt in der Schliffente gewogenes $PbCl_2$ (ber. = 0,2840 g) = 41,83 % (Theorie = 41,83 %) und 0,2285 g gefälltes PbO (ber. = 0,2279 g) = 33,65 % (Theorie = 33,56 %).

2. Analyse. — 0,3798 g As_2O_3 + 0,3254 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,7052 g angewandte Substanz gaben = 0,5963 g $Mg_2As_2O_7$ (berechnet = 0,5960 g) = 84,56 % (Theorie = 84,51 %); ferner 0,2733 g direkt im Gefäß gewogenes $PbCl_2$ (berechnet = 0,2731 g) = 38,76 % (Theorie = 38,73 %) und 0,2970 g $PbSO_4$ (ber. = 0,2979 g) = 42,12 % (Theorie = 42,24 %).

3. Analyse. — 0,5469 g As_2O_3 + 0,0945 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,6404 g angewandte Substanz gaben = 0,8591 g $Mg_2As_2O_7$ (ber. = 0,8582 g) = 134,15 % (Theorie = 85,41 %) bez. = 0,5475 g As_2O_3 (gegeben = 0,5469 g) = 85,49 % (Theorie = 85,41 %); ferner 0,0792 g $PbCl_2$ (ber. = 0,0793 g) = 12,37 % (Theorie = 12,39 %) und 0,0630 g gefälltes PbO (ber. = 0,0636 g) = 9,84 % (Theorie = 9,94 %).

II.

Trennung von Arsen und Kupfer.

Als Material für diese Trennung benutzte Herr Heimann metallisches Kupfer und arsenige Säure. Abgewogene Mengen der Substanzen wurden im Schliffrohr mit verdünnter Salpetersäure behandelt, die überschüssige Säure nach vollendeter Einwirkung verjagt und darauf die Destillation im Chlorwasserstoffstrome vorgenommen. Der Verlauf der Analyse war entsprechend dem bei der Arsen-Bleitrennung: Bei 180° begann Chlorarsen aufzutreten und die Destillationsgeschwindigkeit vermehrte sich entsprechend der allmählich bis auf 250° gesteigerten Temperatur. Die letzten Anteile gingen jedoch langsamer über, so daß man vorteilhaft am Schluß die Temperatur auf etwa 300° steigert. Als nach ungefähr zwei Stunden kein Arsen mehr auftrat, konnte die Trennung als beendet angesehen werden. — Aus den gesammelten Vorlageflüssigkeiten fällt man das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat und bringt es als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung. Das geglühte Salz war stets rein weiß. Es wurde zur Prüfung auf Kupfer in Salzsäure gelöst und das Arsen in der Wärme mit Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Dieser Niederschlag löste sich in Natronlauge und Schwefelnatrium ohne Rückstand auf, konnte also kein Kupfer enthalten,

welches alsdann in Form schwarzer Flocken von Kupfersulfid zurückgeblieben wäre. Auch das Filtrat des Arsenniederschlages gab nach dem Ansäuern und Einleiten von Schwefelwasserstoff keine schwarze Trübung von Schwefelkupfer. — Den Destillationsrückstand, der wie bei der Trennung des Kupfers von Antimon wieder ein Gemisch von Chlorür und Chlorid war, lösten wir direkt in Wasser nebst einigen Tropfen Salpetersäure und fällten das Kupfer mit Natronlauge als Oxyd. In das angesäuerte Filtrat hiervon wurde zur Prüfung auf Arsen längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei trat nicht die geringste Gelbfärbung oder gar Fällung auf; es war also kein Arsen bei dem Kupfer zurückgeblieben.

1. Analyse. — 0,3258 g As_2O_3 + 0,3054 g Cu = 0,6312 g angewandte Substanz gaben = 0,5118 g $Mg_2As_2O_7$ (ber. = 0,5112 g) = 81,08 % (Theorie = 80,99 %) und 0,3826 g CuO (berechnet = 0,3822 g) = 60,61 % (Theorie = 60,55 %).

2. Analyse. — 0,3038 g As_2O_3 + 0,3241 g Cu = 0,6279 g angewandte Substanz gaben = 0,4760 g $Mg_2As_2O_7$ (berechnet = 0,4767 g) = 75,81 % (Theorie = 75,92 %).

3. Analyse. — 0,5066 g As_2O_3 + 0,0318 g Cu = 0,5384 g angewandte Substanz gaben = 0,7942 g $Mg_2P_2O_7$ (ber. = 0,7950 g) = 147,51 % (Theorie = 147,65 %) bezw. 0,5061 g As_2O_3 (gegeben = 0,5066 g) = 94,00 % (Theorie = 94,09 %) und 0,0402 g CuO (ber. = 0,0398 g) = 7,47 % (Theorie = 7,39 %).

III.

Trennung von Wismut und Blei.

Abgewogene Mengen von metallischem Wismut und Bleinitrat übergießt man in der Schliffente mit verdünnter Salpetersäure, deren Überschuß nach vollendeter Einwirkung verjagt wird. Wenn man jetzt den gewonnenen Rückstand im Chlorwasserstoffstrome erhitzt, so beginnt das Wismutchlorid schon bei einer Temperatur von 180° an überzugehen. Um den Verlauf der Analyse zu beschleunigen, steigert man die Temperatur allmählich auf 240°—260° und zum Schluß bis 300°. Nach ungefähr zwei Stunden war kein neues Wismutsublimat mehr zu bemerken. Die gesammelten Vorlageflüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Wismut mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt.

Das geglühte Oxyd wurde sodann nach dem Wägen in Salpetersäure wieder gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure plus dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Auch nach mehrtägigem Stehen trat nicht die geringste Trübung oder Fällung auf, ein Beweis dafür, daß das Wismut völlig bleifrei war. — Das Bleichlorid, welches im Destillierrohr zurückgeblieben war, wägt man zuerst wieder als solches, löst es alsdann in heißem Wasser und fällt am Ende mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.

Da sich das im Salzsäurestrome erhaltene Bleichlorid in heißem Wasser vollständig auflöste, so konnte es nicht mit Wismut verunreinigt sein. Selbst Spuren desselben scheiden sich in solchem Falle als basisches Salz ab und führen zu einer deutlich sichtbaren Trübung der Lösung.

1. Analyse. — 0,1868 g Bi + 0,2399 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,4267 g angewandte Substanz gaben = 0,2095 g Bi_2O_3 (ber. = 0,2083 g) = 49,10 % (Theorie = 48,82 %); ferner 0,2017 g $PbCl_2$ (ber. = 0,2014 g) = 47,26 % (Theorie = 47,19 %).

2. Analyse. — 0,1865 g Bi + 0,2885 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,4750 g angewandte Substanz gaben = 0,2069 g Bi_2O_3 (ber. = 0,2080 g) = 43,56 % (Theorie = 43,78 %); ferner 0,2424 g $PbCl_2$ (ber. = 0,2422 g) = 51,02 % (Theorie = 50,98 %) und 0,1935 g PbO (berechnet = 0,1943 g) = 40,74 % (Theorie = 40,90 %).

3. Analyse. — 0,2916 g Bi + 0,0301 g $Pb(NO_3)_2$ = 0,3217 g angewandte Substanz gaben = 0,3245 g Bi_2O_3 (ber. = 0,3252 g) = 100,87 % (Theorie = 101,08 %) bezw. 0,2910 g Bi (gegeben = 0,2916 g) = 90,48 % (Theorie = 90,64 %); ferner 0,0253 g $PbCl_2$ (ber. = 0,0253 g) = 7,85 % (Theorie = 7,85 %) und 0,0197 g PbO (ber. = 0,0203 g) = 6,12 % (Theorie = 6,30 %).

Wie die von uns ausgeführten Analysen zeigen, sind die damit erzielten Resultate durchweg sehr gute und die erhaltenen größten Differenzen einiger wenigen Bestimmungen durchaus in den normalen Grenzen des Zulässigen liegende. Bei den Bleitrennungen kann man dieses Metall vorteilhaft direkt als Chlorid wägen, nachdem man durch einen trockenen Luftstrom das Salzsäuregas aus der noch heißen Glasschliffröhre verdrängt hat. Dabei beträgt der Gesamtanalysenfehler durchschnittlich 0,1—0,2 mg, ist also nicht größer als die Ungenauigkeit einer feinen analytischen Wage.

Besprechung der endgültigen Resultate.

I. Die Trennung des Arsens von Blei.

Hierzu wurde ein Gemisch von Bleinitrat und Arsentrioxyd in der Schliffente mit Salpetersäure und Wasser gelöst und nach Verdampfung aller Flüssigkeit die zurückbleibende Salzmasse im Luftbade bei 180°—250° mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Das Arsen fällten wir einmal mit Schwefelwasserstoff und in den übrigen Fällen als Ammon-Magnesium-Arseniat.

Das Blei konnte immer doppelt bestimmt werden: erstens direkt als Chlorid und zweitens als Sulfat bezw. als Bleioxyd (Wasserstoffsuperoxydmethode).

Da Friedheim stets Blei im Destillat fand und infolgedessen unbrauchbare Resultate erhielt, so unternahmen wir, um jeden Zweifel an der Genauigkeit unserer Analysen auszuschließen, die folgenden Versuche:

1. Das salpetersaure Filtrat von der Bleifällung wurde entsprechend eingeengt, mit Salzsäure versetzt und mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da die Flüssigkeit klar blieb, ist damit sicher bewiesen, daß kein Arsen beim Blei zurückgeblieben war.

2. Das erhaltene Arsentrisulfid wurde mit Schwefelammonium erwärmt. Es löste sich völlig klar, und ebenso ließ sich weder in dem gewogenen Magnesiumpyroarseniat noch in den Filtraten dieser Arsenfällung mit Schwefelammonium auch nur die geringste Spur Blei nachweisen.

Wie gesagt, wir haben es nie fertig bekommen, nachweisbare Mengen des erst bei 950° siedenden Bleichlorids zu verflüchtigen. Wenn Bleichlorid bereits bei den von uns innegehaltenen relativ niederen Temperaturen eines Luftbades in Gasströmen mit überdestillieren sollte, wie wäre es unsern Analytikern bis jetzt möglich gewesen, eine quantitative Trennung von Blei und Arsen im Chlorstrome zu bewerkstelligen, wo die Versuchsbedingungen infolge Erhitzung des Destillationsgefäßes mit der direkten Gasflamme weit ungünstigere als bei der Salzsäuremethode sind!

II. Die Trennung von Arsen und Kupfer.

Als Analysensubstanz benutzten wir arsenige Säure und metallisches Kupfer, die im Destillator durch Salpetersäure gelöst wurden. Der weitere Gang der Analyse war genau entsprechend demjenigen bei der Arsen-Blei-Trennung, nur mußte die Luftbadtemperatur bis auf 300° gesteigert werden. Wir wollen hier nicht versäumen, darauf aufmerksam zu machen, daß der Zeitpunkt, wo man die Destillation unterbricht, leicht daran erkannt wird, daß sich kein Arsenchlorür mehr in dem Knierohr des Destillators kondensiert, und daß diese Beobtung nur allein bestimmt sagen kann, wann die Destillation als beendigt zu betrachten ist. Je nach den üblichen Mengenverhältnissen der beiden Metalle währt die Trennung $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden event. noch etwas länger. Spezielle Angaben[1]) wie: dieselben (id est die Trennungen von Arsen und Kupfer) glückten vollkommen in einer Zeitdauer von zwei vollen Stunden bei einer Temperatur von ca. 300°, können selbstverständlich nur auf dieser Zeitdauer entsprechende Substanzmengen bezogen werden, ganz abgesehen von der Höhe der benutzten Temperaturen und ihrer Dauer, sowie der Geschwindigkeit des Salzsäurestromes, wovon die Destillationszeit ja ebenfalls abhängt. Auch hier gibt es keine allgemeine Vorschriften.[2]) Ein geübter Analytiker muß zu sehen verstehen, wann eine Operation zu Ende geführt ist, und dem noch Lernenden steht die Erfahrung des Lehrers zur Seite. Fehlt sie dem letzteren ebenfalls, dann ist freilich dem Irrtum Tür und Tor geöffnet.

Das Arsen wurde wieder als Magnesiumpyroarseniat bestimmt, das Kupfer mit Natronlauge gefällt und als Oxyd gewogen. Auf die direkte Wägung des Kupfers als Chlorid nach vollzogener Abdestillation mußten wir verzichten, da die in dem Destillator restierende Verbindung ein Gemisch von Chlorid mit Chlorür darstellt.

Die erhaltenen analytischen Resultate sind wieder als sehr gute zu bezeichnen. Sowohl die Prüfung des isolierten Arsens auf Kupfer-Beimengung als auch diejenige des nicht flüchtigen

[1]) Siehe P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 265.

[2]) Vergl. a. a. O. S. 33, Fußnote 2.

Kupfers auf Arsen fielen, der Theorie entsprechend, negativ aus (s. weiter oben bei II).

Allerdings haben wir unsere Kupferpräparate nicht im Marshschen Apparat auf unwägbare Arsenspuren geprüft, da die praktischen quantitativen Analytiker noch nicht in solchen Fällen hundertstel Milligramme Arsen und weniger zu wägen brauchen. Wem aber daran gelegen ist, auch gute und richtige Methode zu bemäkeln, dem sind derartige Prüfungsmittel bestens zu empfehlen. Sitte war es bisher zum Glück noch nicht, diese Sorte von Kritik in unser Fach einzuführen, sonst hätten wir z. B. schon längst die gewichtsanalytische Bestimmung der Alkalien nebeneinander aus unsern Arbeits-Kompendien streichen müssen, denn wo wäre der Analytiker, der in seinem vom Natrium getrennten Kaliumplatinchlorid keine Natriumlinie entdeckte usf. Ein für die Salzsäuremethode absolut arsenfreies Gas liefernder Apparat ist zunächst seiner Kompliziertheit wegen praktisch ausgeschlossen, aber auch für den in Rede stehenden Zweck ganz und gar nicht notwendig. Selbst in den relativ arsenreinsten Salzsäureströmen wird das Kupfer endlos auf die Marsh-Probe reagieren. Wir wenden uns nun zur dritten der inkriminierten Methoden, der Trennung von Wismut und Blei. Hier geht Friedheim aufs Schärfste mit dem Entdecker derselben ins Gericht, denn die von ihm erhaltenen Abweichungen von der Wahrheit gehen ins Ungeheure, während wir nur aufs neue bei unserer Revision, wie nicht anders zu erwarten war, die besten Resultate erzielten. Indessen Friedheim gibt uns selbst den Grund seiner Mißerfolge an, indem er sagt: „Wenn mit einem Gemenge von Wismutoxyd und Bleinitrat genau nach den von Jannasch gemachten Angaben gearbeitet wurde, war stets folgendes zu beachten:

Bei 160° begann die Bildung von Wismutchlorid; aber dasselbe setzte sich an den außerhalb des Luftbades befindlichen Ableitungsstellen des Zersetzungsgefäßes derartig fest, daß es selbst im lebhaftesten Salzsäurestrom bei 220° nicht in die Vorlage getrieben werden konnte. Auch bei noch höheren Temperaturen ließ sich dies nicht erreichen.“

Aber wie kann man voraussetzen, daß einem quantitativen

Analytiker die Fächelflamme[1]) unbekannt ist, die man für alle in einem Gasstrom auszuführenden Destillations- bezw. Sublimationstrennungsmethoden als ganz allgemein bekannt anwendet. Ihr spezieller Gebrauch ist einmal vor Jahren von mir erwähnt worden[2]), und später habe ich sie wiederholt in meinen Abhandlungen gelegentlich genannt. Es liegt also keinem Analytiker die Verpflichtung ob, die an irgend einer Stelle der Analyse mit zu benutzende Extraflamme jedesmal in seinen Abhandlungen besonders aufzuführen. Jeder Chemiker z. B., der Benzoësäure überzudestillieren hat, weiß, daß man hierzu noch eine zweite Flamme zum Weitertreiben des erstarrenden Destillats in Bereitschaft hält. Eine gewisse allseitige Bekanntschaft mit den für ein erfolgreiches Arbeiten absolut erforderlichen Handgriffen, welche immer und immer wieder bei den analytischen Operationen zu berücksichtigen sind, kann kein Analytiker entbehren. Sie schützt denselben auch vor einer pedantischen Auffassung vereinzelter, ohne Zusammenhang dastehender Zahlenangaben und mechanischer Rezeptarbeit. So ist z. B. gerade bei der in Rede stehenden Trennung (a. a. O. S. 271) als höchste Temperaturgrenze der Überdestillation des Wismutchlorids die für den praktischen Arbeiter nicht ausreichende Angabe von 220° (entweder infolge eines Druckfehlers statt 280° oder als Durchschnittstemperatur gemeint) gemacht.[3]) Aber der geübte und sorgfältige Analytiker sieht, daß die Sublimation bei 220° nicht aufhört, weiß, daß man überhaupt am Schluß die Hitze steigern muß und kann deshalb unter keinen Umständen fehl gehen. Auch hier gibt es keine bestimmten Einzeltemperaturangaben, da nach bekannten physikalischen Grundsätzen die in Rede stehenden Prozesse (je nach den zufällig vorliegenden Versuchsbedingungen)

---

[1]) Dieselbe ist bei der Ausführung einer jeden Metalltrennung im Salzsäurestrome unentbehrlich, auch das Arsen nicht ausgeschlossen, bei dem sich ebenfalls nicht glatt von selbst weiter fließende Destillate bilden können.

[2]) Ber. 24, 3747 (1891).

[3]) Diesen in der Beschreibung aus Versehen gemachten Fehler räume ich gern ein, aber es wird mir auch jeder unparteiisch urteilende Analytiker zugeben, daß ein derartiger Irrtum kein triftiger Grund zu einem Angriff auf die Methode sein kann.

in mehr oder minder weit voneinander abliegenden Temperaturgrenzen verlaufen. Die Entschuldigung „es war nicht im Buch genau angegeben“ hat nur für den Anfänger eine gewisse Berechtigung, niemals jedoch für den Fachmann, welchem ein Sachverhalt auch in der nicht vermeidbaren abgekürzten Schreibweise bei einigem Nachdenken experimentell klar sein wird. Die bei den praktischen Arbeiten wiederholt gewonnenen Erfahrungen haben es immer wieder bestätigt, daß die von dem einen von uns in seinen Abhandlungen oder im praktichen Leitfaden gemachten Angaben einem jeden geübten und umsichtigen Analytiker zu richtigen Ausführungen der Metalltrennung genügen werden. Ein genaues und rationelles Analysieren ist bei der ungeheueren Mannigfaltigkeit der möglichen Versuchsbedingungen gewiß nichts einfaches und leichtes. Es kann nicht blos mechanisch erlernt und ausgeübt werden, sondern es setzt auch, ganz abgesehen von einer glücklichen Anlage dazu, ein folgerichtiges, der Beobachtung entnommenes Denken voraus. Deswegen darf man nicht von jedem Anfänger einer analytischen Aufgabe sofort unfehlbare Resultate erwarten, denn die Analyse ist eine Wissenschaft und eine Kunst, die Kunst des Arbeitenkönnens, die nicht nach allgemeinen Rezepten ihr Dasein fristet. Die Richtigkeit der Methoden auf Grund einiger Praktikantenanalysen hin zu bestreiten, heißt die Methoden geflissentlich verunglimpfen, bevor man nicht die Richtigkeit der eigenen Arbeitsweise bewiesen hat.

Unser Endurteil, gestützt auf jahrelange Erfahrungen und auf die neuen Erfolge, lautet dahin, daß wir es bei den Metalltrennungen im trockenen Salzsäurestrome durchaus mit brauchbaren, guten und genauen Methoden zu tun haben, und so weisen wir den von Friedheim gegen dieselben erhobenen Vorwurf der Ungenauigkeit und Unrichtigkeit als den Tatsachen vollständig widersprechend mit aller Entschiedenheit hiermit zurück.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm.

Dinitrile und Amylnitrit;

von

J. Lublin.

Während die aromatischen Amine bei Behandlung mit salpetriger Säure die Bildung von Diazoniumverbindungen veranlassen, welche unserer gegenwärtigen Auffassung gemäß die Gruppe

$$-N(=N)-X$$

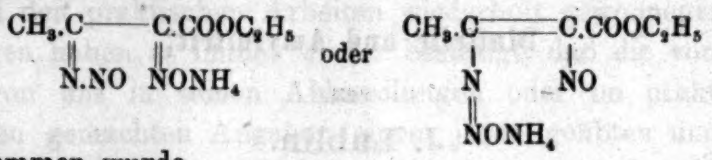
enthalten, wo X ein Säureäquivalent ist, spalten die aliphatischen Amine unter denselben Umständen die Aminogruppe ab und bilden Alkohole.

Seit der Entdeckung der Diazoniumverbindungen von P. Grieß im Jahre 1860 sind mehrere vergebliche Versuche gemacht worden, auch aliphatische Verbindungen von derselben Art zu erhalten. Freilich sind aliphatische Verbindungen von diazoähnlichem Charakter dargestellt worden, darin ist aber die Diazogruppe in einer anderen Art gebunden. Unter diesen sind besonders zu erwähnen die von Curtius im Jahre 1883 entdeckten Verbindungen, welche die Gruppe —N=N— mit ihren beiden freien Valenzen an einem und demselben C-Atome gebunden enthalten.

Nach einer Hypothese von Euler[1]) soll die charakteristische Eigenschaft der aromatischen Amine, Diazoniumverbindungen zu bilden, darauf beruhen, daß bei ihnen die Aminogruppe an einem doppelt gebundenen C-Atome (=CH—NH_2) sitzt. Bei solchen aliphatischen Aminen, deren Aminogruppe in derselben Weise gebunden ist, sollte also die Möglichkeit, Diazoniumverbindungen bezw. Diazotate zu bilden, nicht ausgeschlossen

[1]) Öfvers. Sv. Vet. Akad. Förh. Nr. 4 (1902).

sein. In Hinsicht auf diese Hypothese untersuchte Euler die Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Aminocrotonsäureester. Er fand dabei, daß in wässriger Lösung die Aminogruppe fast augenblicklich abgespalten wird.[1]) In Ätherlösung mit Amylnitrit entsteht aber eine stickstoffreiche Verbindung[2]), für welche die Formel:



angenommen wurde.

Auf Veranlassung von Herrn H. Euler habe ich zunächst versucht, aus Benzoylessigester eine Aminoverbindung analog dem β-Aminocrotonsäureester darzustellen, um ihr Verhalten zu salpetriger Säure zu untersuchen, falls eine solche Verbindung zu erhalten wäre.

Einige Versuche wurden also mit Benzoylessigester, welcher unter verschiedenen Umständen mit trockenem NH_3-Gas behandelt wurde, gemacht. Das einzige Produkt, das ich hierbei isolieren konnte, war eine in Äther unlösliche Verbindung, welche in einer ziemlich geringen Ausbeute erhalten wurde. Sie zeigte sich identisch mit einer von Goldschmidt[3]) vorher dargestellten Verbindung, welcher von ihm die Formel $C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5.NH_3$ zugeschrieben wurde. Der Benzoylessigester verhielt sich also nicht analog dem Acetessigester, wie man erwarten könnte. Während der Acetessigester mit Ammoniak ein Additionsprodukt gibt, das nach Collie[4]) schon bei niedriger Temperatur Wasser abspaltet und β-Aminocrotonsäureester bildet, verhält sich das Additionsprodukt des Benzoylessigesters in dieser Hinsicht wie die entsprechende Verbindung des Oxalessigesters, bei welcher eine Kondensation zur Aminoverbindung nicht stattfindet.[5])

Dies ist um so eigentümlicher, da aus Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ und Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$,

---

[1]) Ber. 36, 388 (1903); Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi, Bd. 1, 61 (1903).

[2]) Ber. 37, 47 (1904). [3]) Ber. 29, 105 (1896).

[4]) Ann. Chem. 226, 247.

[5]) Wislicenus u. Beckh, Ber. 28, 788.

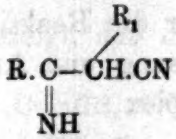
welche zu einander im selben Verhältnisse wie Benzoylessigester zu Acetessigester stehen, mit Ammoniak Aminoverbindungen gebildet werden. Freilich gibt jenes nach Baeyer und Claisen[1]) schon bei gewöhnlicher Temperatur die Aminoverbindung, während dieses, wie Combes[2]) gezeigt hat, ein Additionsprodukt bildet, das erst beim Erhitzen das Amin unter Wasserabspaltung gibt.

Nach der Zusammensetzung des Ammoniakderivates des Benzoylessigesters konnte man voraussetzen, daß derselbe mit Amylnitritrit nicht analog dem β-Aminocrotonsäureester oder den im folgenden beschriebenen Dinitrilen reagieren würde. Dies hat sich auch bestätigt.

Alle bisher gemachten Versuche aliphatische Diazoverbindungen vom Typus R.N=NOH zu erhalten, hatten also keine eindeutigen Resultate gegeben. Ich entschloß mich deswegen, das Verhalten der sogenannten Dinitrile zu salpetriger Säure zu untersuchen.

Die Dinitrile gehören zu einer Klasse von Verbindungen, welche von E. v. Meyer entdeckt und bisher fast ausschließlich von ihm und seinen Schülern studiert worden ist.[3]) Sie sind durch Polymerisation von zwei Mononitrilen gebildet. Diese Polymerisation wird durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung der Dinitrile in einem indifferenten Lösungsmittel wie Äther oder Benzol durchgeführt. Hierbei entstehen ihre Natriumverbindungen, welche nachher mit Wasser zerlegt werden, und die Dinitrile geben.

Durch die Arbeiten von v. Meyer ist die Unrichtigkeit der Konstitution bewiesen worden, die Hanriot und Bouveault[4]) dem Dipropionitril, das sie unabhängig von den Untersuchungen v. Meyers darstellten, zugeschrieben haben. Im allgemeinen besitzen die Dinitrile die Konstitution



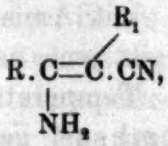
---

[1]) Ber. 20, 2180. [2]) Bull. soc. chim. [3] 7, 779.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] 52, wo sich die ältere Literatur findet, auch E. v. Meyers Vortrag über Dinitrile. Verh. d. Deutschen Naturf. Ges., Stuttgart 1906.

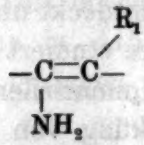
[4]) Bull. [3] 1, 170, 548.

oder in besonderen Fällen die tautomere Aminoform

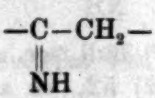


wobei R ein aliphatisches oder aromatisches Kohlenwasserstoffradikal und R_1 dasselbe oder Wasserstoff bedeutet.[1]) Was ihr Verhalten zu salpetriger Säure betrifft, so hat E. v. Meyer allerdings dies schon untersucht, ihm ist es aber hierbei nur gelungen, aus Benzoacetodinitril eine einheitliche Verbindung darzustellen. Die übrigen hingegen haben nur amorphe unhandliche Produkte geliefert.[2]) Wie im folgenden näher mitgeteilt wird, habe ich inzwischen bei meinen Untersuchungen mehrere wohlcharakterisierte Substanzen erhalten.

Wenn die Dinitrile nun mit salpetriger Säure nach der Aminoformel reagieren, würden sie möglicherweise nach der vorher genannten Hypothese wie aromatische Aminoverbindungen reagieren können, da sie die Atomgruppierung



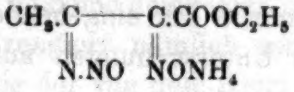
enthalten, also die Aminogruppe bei einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatome. Ich habe also versucht, einige von ihnen nach gebräuchlichen Methoden zu diazotieren, aber nur gefunden, daß sie hierbei durch die Einwirkung der Säure die Aminogruppe fast augenblicklich in Form von Ammoniak abspalten und sich deshalb der Diazotierung entziehen. Man konnte ja dies erwarten, weil E. v. Meyer schon gezeigt hat, daß sie im allgemeinen mit Salzsäure sehr leicht in dieser Weise gespaltet werden. Durch die schon erwähnte Untersuchung von Euler über die Reaktion zwischen β-Aminocrotonsäureester in Ätherlösung und Amylnitrit geht inzwischen hervor, daß es der Komplex



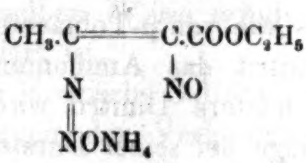
---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 82 (1895).
[2]) Daselbst [2] 52, 109.

ist, welcher der aktive Bestandteil bei der Bildung des neuen und interessanten Ammoniumsalzes ist, für welches Euler die Formel

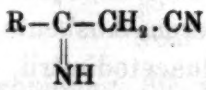


der Diazoformel

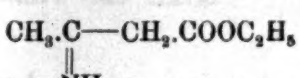


vorgezogen hat.

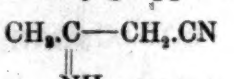
Wenn wir uns jetzt die Dinitrile mit der Iminoformel denken, so finden wir, daß dieser Komplex denjenigen angehört, die vom Typus



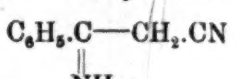
sind. Dieser ist aber hier auf der einen Seite bei der Nitrilgruppe gebunden, anstatt wie beim β-Aminocrotonsäureester (I) bei der Carboxäthylgruppe. Auf der anderen Seite ist fraglicher Komplex beim Diacetonitril (II) in derselben Weise wie in dem Ester an eine Methylgruppe gebunden. Bei Benzoacetodinitril ist aber die Methylgruppe durch Phenyl ersetzt.



I.



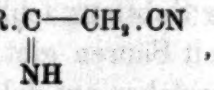
II.



III.

Man konnte also die Möglichkeit erwarten, daß Dinitrile vom oben erwähnten Typus mit Amylnitrit analog dem β-Aminocrotonsäureester reagieren und Verbindungen bilden würden, analog dem aus diesem erhaltenen und eben erwähnten Ammoniumsalze.

Es hat sich auch gezeigt, daß dies der Fall ist bei diesen Dinitrilen

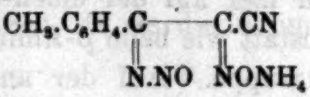


wo R durch CH_3, C_6H_5 oder p-$CH_3.C_6H_4$ ersetzt ist.

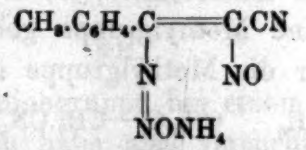
In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich in größter Kürze die Resultate mitgeteilt, zu denen ich bei der Untersuchung der Einwirkung von Amylnitrit auf Dinitrile gekommen bin. Im folgenden werde ich eingehender hierüber wie auch über meine weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete berichten.

Von Benzoaceto- wie von p-Toluacetodinitril wird bei der Reaktion mit Amylnitrit das Ammoniumsalz in guter Ausbeute erhalten, das letztere Dinitril wird aber selbst in bedeutend größerer Menge bei seiner Darstellung gebildet. Diacetonitril wird allerdings auch sehr leicht und in guter Ausbeute erhalten, sein Ammoniumsalz dagegen entsteht nur in geringer Menge. Bei dieser Untersuchung bin ich darum hauptsächlich mit den Reaktionsprodukten des p-Toluacetodinitrils wegen der besseren Ausbeute beschäftigt gewesen.

Für die aus p-Toluacetodinitril mit Amylnitrit gebildete Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_5$ ziehe ich die Formel:



der anderen denkbaren



vor, analog dem Ergebnis, zu dem Euler bei dem entsprechenden Reaktionsprodukt des β-Aminocrotonsäureesters gekommen ist. Demgemäß ist die Verbindung das Ammoniumsalz des α-Isonitroso-β-nitrosamino-p-tolylpropionitrils.

Nach der letzteren Formel enthält die Verbindung eine Nitroso- und eine Diazogruppe. Indessen sind Verbindungen, die erstere Gruppe enthaltend, im allgemeinen wenigstens in Lösung oder im geschmolzenen Zustande blau gefärbt wie die Pseudonitrole, ein großer Teil der Nitrositen, Nitrochloride u. a. Der vorliegenden Substanz fehlt aber diese Eigenschaft.

Bei Behandlung mit Säuren gibt sie mit großer Leichtigkeit eine Verbindung, welcher aus folgenden Gründen die Zusammensetzung

---

[1]) Ber. 37, 3467 (1904).

$$CH_3.C_6H_4.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

zugeschrieben werden muß und demgemäß das Isonitroso-p-toluylacetonitril ist. Sie reagiert nämlich mit Alkali, Silbernitrat oder Ferrosulfat analog der von dem Ammoniumsalze des Benzoacetodinitrils in derselben Weise erhaltenen Verbindung, die also analog konstituiert ist.

Eine mit dieser identische Substanz habe ich aber außerdem durch Behandlung der Verbindung $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ mit salpetriger Säure dargestellt. Auf Grund ihrer Bildungsweise und charakteristischen Eigenschaft, mit Alkali gelb gefärbt zu werden, muß diese Verbindung die Zusammensetzung

$$C_6H_5.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

haben. Die analoge Verbindung, die von dem Ammoniumsalze des p-Toluacetodinitrils erhalten wurde, hat also die Konstitution

$$CH_3.C_6H_4.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

Da nun das Ammoniumsalz bei gelinder Einwirkung von Säure das Oxim

$$CH_3.C_6H_4.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

bildet, müssen also bei der Entstehung des vorigen aus dem Dinitrile

$$CH_3.C_6H_4.C.CH_2.CN$$
$$\|$$
$$NH$$

die Radikale $CH_3.C_6H_4$- und -CN intakt geblieben sein, so daß die neuen Substituenten nur an den Kohlenstoffatomen α oder β in der Kette

$$CH_3.C_6H_4.\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}CN$$
$$\| \quad \|$$

sitzen können.

Die gewöhnlichen aliphatischen Nitrosamine spalten erst beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure salpetrige Säure ab und regenerieren das Imin, das dem Nitrosamine zugrunde

lag. So verhält sich z. B. Diäthylamin.[1]) Das Dinitrilderivat wird dagegen schon beim Behandeln mit verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung einer Verbindung, in der die Nitrosaminogruppe durch Sauerstoff ersetzt worden ist, zerlegt. Eine Rückbildung der Stammsubstanz ist hier undenkbar, weil die Dinitrile, wie erwähnt, in saurer Lösung die Iminogruppe sehr leicht in Form von Ammoniak abspalten. Ihre Salze, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, sind nicht wie jene vom Typus des Diäthylamins beständige Verbindungen, sondern existieren nur in trockenem Zustande. Mit Wasser werden sie sogleich zerlegt.

Der basische Charakter der Dinitrile ist sehr schwach, wie es auch aus dem vorher erwähnten Verhältnisse hervorgeht, daß sie Natriumverbindungen, welche allerdings sehr unbeständig sind, bilden. In Übereinstimmung mit dem, was schon Baeyer[2]) nachgewiesen hat, sollen ihre Nitrosamine also relativ unbeständig sein, denn je stärker basisch das Imid ist, desto beständiger ist seine Nitrosoverbindung. Solche äußerst labile Verbindungen sind aus Acetanilid und ähnlichen Stoffen erhalten worden (die erste von O. Fischer[3]).

Daß die obige Verbindung ein Ammoniumsalz ist, geht daraus hervor, daß sie mit Alkalien NH_3-Gas entwickelt und Alkalisalze bildet. Es existieren auch Metallsalze, in denen ein Metalläquivalent, z. B. Ag, das NH_4-Radikal ersetzt hat. Indessen verdient bemerkt zu werden, daß das Ammoniumsalz wie auch die entsprechenden Ag-, K-, Na- und Ba-Salze vollkommen weiß sind, die Salze des Oxims dagegen, welche an dem β-Kohlenstoffatome ein Sauerstoffatom enthalten, gefärbt sind. So ist das Silbersalz rot, die Alkalisalze gelb. Solche gelbe Alkalisalze geben im allgemeinen Verbindungen, welche die Atomgruppierung

$$-CO.C-$$
$$\|$$
$$NOH$$

enthalten. Dioxime hingegen liefern mit Alkalien im allgemeinen ungefärbte Salze.

---

[1]) Geuther, Ann. Chem. 128, 151.
[2]) Ber. 2, 682. [3]) Ber. 9, 463.

Wie aus dem vorstehenden folgt, sind diese Ammoniumsalze dem von Euler aus β-Aminocrotonsäureester erhaltenen vollkommen analog. Nur habe ich bis jetzt weder Salze mit zwei Metalläquivalenten noch Triazolverbindungen, analog denen von Euler, erhalten.

Wenn Benzoaceto- und p-Toluacetodinitril mit Amylnitrit behandelt werden, so entstehen außer den Ammoniumsalzen in gleicher Menge ihre entsprechenden Oxime

$$\begin{matrix} R.CO.C.CN \\ \| \\ NOH \end{matrix},$$

welche ja früher in einem anderen Zusammenhange beschrieben worden sind. Bei Diacetonitril hingegen habe ich nicht das entsprechende Oxim gefunden. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion hier in derselben Weise wie bei den beiden übrigen Dinitrilen, sodaß das Oxim primär gebildet wird, daß es aber gleich auf Grund seiner Unbeständigkeit zersetzt wird. Es ist nämlich auch nicht durch Zersetzung mit Säuren aus dem vom Dinitrile gebildeten Ammoniumsalze erhalten worden. Man könnte sich aber auch die Möglichkeit denken, daß einige Reaktionen gleichzeitig eintreten, analog dem, was Euler bei dem β-Aminocrotonsäureester gefunden hat.

Die Formel für die Reaktion des p-Toluacetodinitrils mit Amylnitrit kann also folgenderweise ausgedrückt werden:

I. $$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C—CH_2.CN + H_2O + C_5H_{11}ONO = \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CO.C.CN + NH_3 + C_5H_{11}.OH. \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

II. $$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C—CH_2.CN + NH_3 + 2C_5H_{11}.ONO = \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C——C.CN + 2C_5H_{11}.OH. \\ \| \quad\quad \| \\ N.NO \quad NONH_4 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} 2CH_3.C_6H_4.C—CH_2.CN + 3C_5H_{11}.ONO + H_2O = \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CO.C.CN + CH_3.C_6H_4.C——C.CN + 3C_5H_{11}.OH. \\ \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ NOH \quad\quad\quad\quad\quad\quad N.NO \quad NONH_4 \end{matrix}$$

Für das Benzoacetodinitril gelten vollkommen analoge Gleichungen. Beim Diacetonitril hingegen läßt es sich nicht mit Bestimmtheit sagen, wie es sich mit dem anderen Moleküle Dinitril verhält, das die für die Reaktion erforderliche Ammoniakmenge gibt.

Bei der Reaktion trat immer eine vorübergehende Blaufärbung auf. Wenn aber die Reaktionsmasse mit Ammoniak versetzt wurde, erschien keine Färbung. Übrigens verlief die Reaktion unter Bildung derselben Produkte. Die Färbung rührt also wahrscheinlich nicht von einem Zwischenprodukte des Ammoniumsalzes, sondern von einem bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukte her. Übrigens wird auch eine vom Ammoniumsalze abfiltrierte blaue Lösung, aus der kein Salz mehr ausfällt, ohne weiteres farblos. Vergeblich habe ich versucht, die Verbindung, welche die Färbung verursacht, zu isolieren. Sie ist wahrscheinlich ein Nitrosokörper. Das Ausbleiben der Färbung in Gegenwart von Ammoniak könnte dann auf dem Übergang der Nitrosogruppe in eine Isonitrosogruppe beruhen. Bevor die Lösung farblos wird, pflegt die Blaufärbung in eine Rotfärbung überzugehen. Diese Farbe tritt auch beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Amylnitrit hervor.

Nur bei einem Versuche, als man Benzoacetodinitril mit unverdünntem Amylnitrit behandelte, wurde auch ein anderes Produkt, das nicht der oben genannten Formel entsprach, isoliert. Als Fällung wurde nämlich außer dem Ammoniumsalze in geringer Menge eine Substanz vom Schmp. 208,5° erhalten[1]).

---

[1]) Vergebens habe ich später versucht, dieselbe Substanz nochmals darzustellen. Auch von p-Toluacetodinitril habe ich versucht, die entsprechende Verbindung darzustellen, aber stets nur das Ammoniumsalz als Fällung erhalten. Die Menge der Substanz vom Schmelzp. 208,5° ist für eine nähere Untersuchung nicht genügend gewesen. Die Verbindung war bedeutend ärmer an Stickstoff, als das gewöhnliche Ammoniumsalz. Der Stickstoffgehalt stimmte mit der Formel

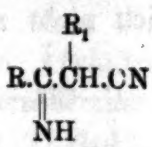
$$C_6H_5.C(=N.NO)—CH_2.CN$$

ungefähr überein.

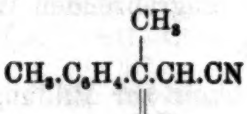
0,0877 g Substanz gaben 18,86 ccm N bei 16,5° und 771 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_7ON_3$:	Gefunden:
N = 24,32	23,00 %.

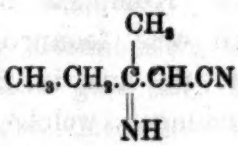
Der Auffassung gemäß, die wir von der Konstitution der von den Dinitrilen derivierenden Ammoniumverbindungen haben, konnte man voraussehen, daß Dinitrile von der Formel



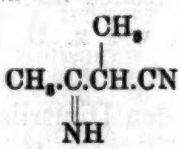
mit Amylnitrit nicht analog den anderen Dinitrilen reagieren können. Dies ist auch bei einer Untersuchung von p-Tolupropiodinitril



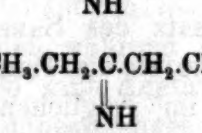
und Dipropionitril



bestätigt worden. Propioacetodinitril, für welches bisher zwei Formeln, nämlich



oder



aufgestellt worden sind, reagiert indessen auch nicht wie die Ammoniumsalz bildenden Dinitrile. Dies Verhältnis beweist also die Richtigkeit der ersteren Formel, die auch v. Meyer für die wahrscheinlichste hielt. In diesem Falle wird keine weitere Einwirkung vom Amylnitrite bemerkt. Keine Blaufärbung tritt ein und auch bei einer sehr anhaltenden Einwirkung des Nitrits wird kein Nitrosoprodukt erhalten. Man konnte erwarten, daß auch in diesen Dinitrilen das Reaktionsvermögen der Iminogruppe beibehalten sein würde, so daß sie

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 104; Probst, Dissertation, Leipzig 1894, S. 13.

wenigstens Nitrosamine geben. Dies trifft aber nicht zu. Geschieht eine Einwirkung, so besteht sie nur darin, daß ein Teil unter Abspaltung der Iminogruppe zersetzt wird.

Indessen verhalten sich nicht alle Verbindungen, welche den Komplex

$$-\overset{\overset{\|}{NH}}{C}-CH_2-$$

enthalten, in derselben Weise wie Dinitrile mit derselben Gruppe und wie β-Aminocrotonsäureester zu Amylnitrit, sondern die Beschaffenheit der angrenzenden Gruppen hat eine entscheidende Einwirkung.

Damit die Möglichkeit zur Bildung vom Ammoniumsalze vorhanden sei, müssen, wenn wir zuerst die Methylengruppe in dem oben genannten Komplexe betrachten, ihre beiden Wasserstoffatome durch eine Isonitrogruppe ersetzbar sein. Diese Eigenschaft zeigt sie nun in den diesen Iminen entsprechenden Ketoverbindungen, welche die Formel

$$R—CO.CH_2.R_1$$

haben, wenn R ein aliphatisches oder arormatisches Alkyl und R_1 ein negatives Radikal, wie z. B. bei den β-Diketonen und β-Ketonsäureestern, ist. Aus den mitgeteilten Tatsachen geht indessen hervor, daß bei den Dinitrilen wie bei dem β-Aminocrotonsäureester ein Ersatz des Sauerstoffatoms des Komplexes — $CO.CH_2$ — durch die Iminogruppe das Eintreten einer Isonitrosogruppe im fraglichen Komplexe nicht verhindert.

Es liegt nahe anzunehmen, daß im allgemeinen in solchen Verbindungen, die von diesen Ketoverbindungen derivieren und die also die Formel

$$R-\overset{\overset{\|}{NH}}{C}-CH_2.R_1$$

haben, die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzbar sind.

Wenn eine von diesen Verbindungen mit Amylnitrit nicht den Dinitrilen analog reagiert, so sollte also dies durch den verschiedenen Charakter der im Komplexe

$$-C(=NH)-CH_2-$$

enthaltenen Iminogruppe veranlaßt werden.

Dies scheint auch aus einer Untersuchung von Riffart[1]) über die Einwirkung von Ätylnitrit auf Amidoacetylaceton hervorzugehen. Er hat hierbei eine Substanz erhalten, für die er die Zusammensetzung $C_5H_{10}O_3N_4$ gefunden hat. Eine Strukturformel für dieselbe hat er nicht aufgestellt. Auf Grund ihrer Analogie mit den Ammoniumsalzen der Dinitrile ist sie indessen wahrscheinlich diesen analog zusammengesetzt, also:

$$CH_3.C(=N.NO)-C(=NO.NH_4)-CO.CH_3$$

Riffart hat aber auch gefunden, daß Amidobenzoylaceton unter ähnlichen Verhältnissen keine solche Verbindung gibt.

Im Zusammenhang hiermit steht wahrscheinlich das Folgende. Amidoacetylaceton gibt nach Combes[2]) ein äußerst unbeständiges Chlorhydrat, das schon in trockener Luft HCl verliert. Bei Amidobenzoylaceton hingegen ist die entsprechende Verbindung in Wasserlösung bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig.[3]) Das frühere Chlorhydrat ähnelt also den entsprechenden Verbindungen der Dinitrile, die nur in trockenem Zustande existieren, in Lösung aber NH_3 sofort abspalten. Solche Verbindungen haben in mancher Hinsicht den Charakter von Amiden, während Amidobenzoylaceton mehr einem Amin ähnelt. So gibt Acetamid in Ätherlösung mit Chlorwasserstoffgas ein unbeständiges Chlorhydrat, das äußerst leicht Ammoniak abspaltet, während die aliphatischen primären oder sekundären Amine in Wasserlösung beständige Chlorhydrate bilden.

So ist denn offenbar, daß das Amidobenzoylaceton bei der Behandlung mit Ätylnitrit die für die Bildung des Ammoniumsalzes erforderliche Spaltung nicht erleiden kann. Deswegen kann es nicht den Dinitrilen analog reagieren. Man konnte aber erwarten, daß es als sekundäres Amin ein Nitrosamin geben

[1]) Dissertation, Heidelberg 1901, S. 52.
[2]) Bull. Soc. Chim. [3] 7, 779.
[3]) E. Fischer u. Bülow, Ber. 18, 2134.

würde. Nach Riffart tritt jedoch diese Reaktion nicht ein, sondern die Substanz bleibt unverändert.

Unter bekannten Verbindungen, welche den Komplex

$$-C(=NH)-CH_2-$$

enthalten, befindet sich die von Haller[1]) dargestellte Verbindung

$$C_2H_5O.C(=NH)-CH_2.CO.C_6H_5,$$

Sie ist ein Iminoäther von $C_6H_5.CO.CH_2.CN$, kann aber auch als Derivat des Benzoylessigesters durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs der Carboxyläthylgruppe gegen die Iminogruppe=NH betrachtet werden. Zu Amidobenzoylaceton steht sie so, daß ihre Formel erhalten wird, wenn in diesem Methyl gegen C_2H_5O— ersetzt wird. Beim Behandeln des fraglichen Iminoäthers mit Amylnitrit in Ätherlösung habe ich keine Reaktion analog der Bildung der Ammoniumsalze der Dinitrile erhalten. — Im Benzoylessigester, der entsprechenden Ketoverbindung, kann der Wasserstoff der Methylengruppe indessen sehr leicht durch die Isonitrosogruppe ersetzt werden. In dieser Weise erhält man Isonitrosobenzoylessigester, der von Perkin[2]) dargestellt worden ist.

Wie Amidobenzoylaceton, das ja auch nicht den Dinitrilen analog reagiert, spaltet indessen der Iminoäther bei der Behandlung mit Säuren die Iminogruppe nicht unmittelbar ab, sondern es wird z. B. mit Salzsäure ein im Wasser beständiges Chlorhydrat gebildet. Auch hier scheint also ein Zusammenhang zwischen der Reaktion des Iminoäthers mit Amylnitrit und seinem Verhältnisse der Stärke der basischen Eigenschaft vorhanden zu sein. Indessen existiert vom fraglichen Iminoäther ein Nitrosoprodukt von der Formel

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(=N.NO).OC_2H_5,$$

das Haller[3]) durch Behandlung des Iminoäthers mit salpetriger Säure erhalten hat. Beim Amidobenzoylaceton hingegen

---

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] 47, 24.
[2]) Journ. Chem. Soc. 47, 244 (1885). [3]) A. a. O.

ist die entsprechende Verbindung nicht bekannt. Möglicherweise würde sie in analoger Weise erhalten werden können. Mit Ätylnitrit wird sie nach Riffart[1]) jedoch nicht erhalten.

Bei allen bisher erwähnten Verbindungen, die den Ammoniumsalzen der Dinitrile analoge Verbindungen nicht gegeben haben, ist bei der Behandlung mit Amyl- oder Äthylnitrit keine Nitroso- oder Isonitrosogruppe eingetreten. Man könnte indessen erwarten, daß die Dinitrile

$$\begin{array}{l} R_1 \\ R.C.CH.CN \\ \| \\ NH \end{array}$$

Nitrosamine möglicherweise geben würden. Hier ist nämlich der Charakter der Iminogruppe unverändert, was ihr Verhältnis zu Salzsäure betrifft. Ferner könnten vielleicht auch im Amidobenzoylaceton und im Iminoäther von Haller die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzbar sein. Da dies nicht geschieht, so scheint es, als ob die Reaktion einer dieser Gruppen davon abhängig wäre, ob die andere auch reagiert oder nicht. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß ich von der Verbindung $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ mit Amylnitrit das Isonitrosoderivat

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.C.CN \\ \| \\ NOH \end{array}$$

nur in geringer Menge und mit Schwierigkeit erhalten habe. In ihrem Iminoderivate, dem Benzoacetodinitrile, dagegen reagieren ja die Wasserstoffatome der Methylengruppe sowie das der Iminogruppe sehr leicht mit Amylnitrit.

Oxime,

$$\begin{array}{l} R.CO.C.CN \\ \| \\ NOH \end{array}$$

Von den in diesem Zusammenhange erwähnten Oximen ist die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.C.CN \\ \| \\ NOH \end{array}$$

[1]) A. a. O.

schon von E. v. Meyer dargestellt aber nicht näher untersucht worden.[1]) Um sie ein wenig näher kennen zu lernen, habe ich ihr Verhalten zu Hydroxylamin untersucht. Hierbei hat die Verbindung

$$p.CH_3.C_6H_4.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

drei wohl charakterisierte krystallisierende Substanzen gegeben. Eine von diesen ist eine Isonitrosoisoxazolonverbindung, die Konstitution der beiden anderen hingegen ist nicht aufgeklärt.

$$C_6H_5.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

reagiert auch unter Bildung eines Isonitrosoisoxazolones.

Verbindungen, welche die beiden übrigen von der p-Tolylverbindung erhaltenen entsprechen, habe ich hier nicht darzustellen versucht.

Nach E. v. Meyer gibt

$$p\text{-}CH_3.C_6H_4.C.CH_2.CN$$
$$\|$$
$$NH$$

mit Hydroxylamin ein wahres Oxim

$$p\text{-}CH_3.C_6H_4.C.CH_2.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

das nicht in das Isoxazolon übergeführt werden kann, während

$$C_6H_5.C.CH_2.CN$$
$$\|$$
$$NH$$

ein Isoxazolonimid

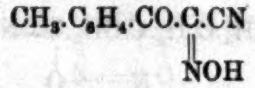
$$C_6H_5.C.CH_2.C{=}NH$$
$$\|\quad\quad|$$
$$N{-}{-}O$$

bildet. In Übereinstimmung mit diesen Formeln spaltet nach v. Meyer die erstere Verbindung beim Behandeln mit Säure Hydroxylamin ab und bildet das Keton $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$;[2]) letztere hingegen Ammoniak und gibt das Isoxazolon

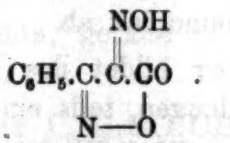
$$C_6H_5.C.CH_2.CO$$ [3])
$$\|\quad\quad|$$
$$N{-}{-}O$$

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 109.
[2]) Probst, Dissertation (Leipzig 1894.
[3]) Dies. Journ. [2] 52, 123.

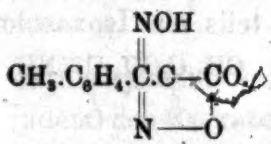
Man konnte folglich erwarten, daß bei der Reaktion der Verbindung



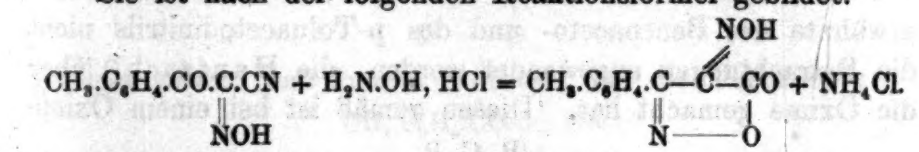
mit Hydroxylamin die Oximgruppe nicht unter Ringschluß eintreten würde. Indessen wird hierbei Ammoniak abgespalten. Dies kann nur vom Stickstoffe der Nitrilgruppe herrühren. Übrigens erhält man eine Substanz, die bei Behandlung mit Natronlösung eine vorübergehende Rotfärbung gibt wie das von Claisen und Zedel[1]) dargestellte Isonitrosophenylisoxazolon



Ein Ringschluß ist also eingetreten und die neue Verbindung ist ein Isonitrosoisoxazolon von der Formel

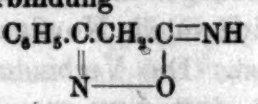


Sie ist nach der folgenden Reaktionsformel gebildet:



Diese Reaktion hat mich zur weiteren Untersuchung der Verbindung

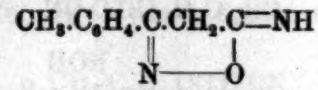
veranlaßt. Ich fand, daß sie bei Behandlung mit trocknem Chlorwasserstoffgase in Ätherlösung ein Chlorhydrat bildet, das sehr leicht Ammoniak abspaltet, vollkommen analog dem, was bei der Phenylverbindung



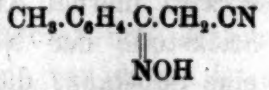
der Fall ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der soeben erwähnten Bildung des Isonitrosoisoxazolones, und scheint

[1]) Ber. 24, 140 (1891).

dafür zu sprechen, daß die Verbindung, analog der Phenylverbindung, die Formel

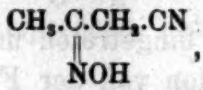


statt der von v. Meyer angenommenen

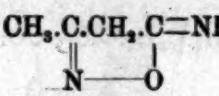


hat. In Zusammenhang hiermit habe ich auch das Verhalten des Oxims von p-Tolupropiodinitril zu Chlorwasserstoffsäure untersucht. Das in trockenem Äther gefällte Chlorid spaltet mit Salzsäure kein Ammoniak ab.

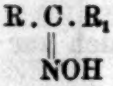
Nach E. v. Meyer bildet das Diacetonitril mit Hydroxylamin zwei Verbindungen, teils ein wahres Oxim



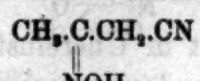
das relativ stabil ist, teils ein Isoxazolonimid



Indessen können auf diese Verhältnisse, wie auf das soeben erwähnte des Benzoaceto- und des p-Toluacetodinitrils nicht die Betrachtungen angewendet werden, die Hantzsch[1]) über die Oxime gemacht hat. Diesen gemäß ist bei einem Oxime

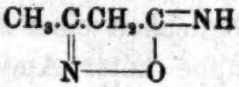


die Beständigkeit oder Existenzmöglichkeit der beiden stereoisomeren Formen von der Anziehung der Radikale R und R_1 auf das Hydroxyl der Oximgruppe abhängig. Nach Hantzsch hat das Radikal CH_3 die schwächste, C_6H_5 aber eine relativ starke Anziehung, so daß die Methylgruppe nie bezw. nur in äußerst labilen Verbindungen in Synstellung zur Oximgruppe vorkommt, während eine solche Konfiguration bei der Phenylgruppe relativ stabil ist. Die Verbindung



[1]) Ber. 25, 2164 (1892).

würde also, wenn sie vorkäme, äußerst labil sein und sehr leicht in

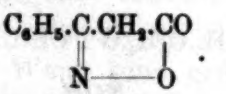


übergehen. Hingegen sollte eine relativ stabile Verbindung

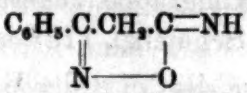
existieren, die mit größerer Schwierigkeit in

übergeführt werden könnte, gerade in Gegenteil zu den tatsächlichen Verhältnissen.

Wie bekannt bildet $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ mit salzsaurem Hydroxylamine das Isoxazolon



Wird dagegen freies Hydroxylamin verwendet, verläuft die Reaktion verschieden, indem das Isoxazolonimid



gebildet wird. Man konnte erwarten, daß die Verbindung

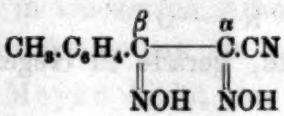
sich in diesem Falle auch analog verhalten würde. Deswegen habe ich das Verhältnis dieses Oxims zu freiem Hydroxylamin untersucht.

Dabei habe ich zwei verschiedene Substanzen erhalten. Die eine schmilzt bei 101°—102°, die andere bei 172°. Nur die erstere ist in größerer Menge erhalten worden und hat sich vollständiger Elementaranlyse unterwerfen können. Diese wies auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}O_4N_3$ hin. Der Stickstoffgehalt der letzteren stimmt mit der Formel $C_{10}H_9O_2N_3$ überein. Molekulargewichtsbestimmungen sind hier nicht ausgeführt worden.

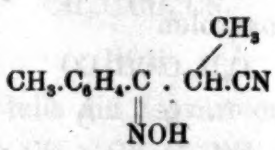
Die eintretende Oximgruppe ist indessen nicht mit dem Stickstoffe der Nitrilgruppe unter Bildung eines Isoxazolonimids

in Bindung getreten, was man ja erwarten konnte. Die Verbindungen spalten nämlich beim Behandeln mit Salzsäure nicht Ammoniak ab. Die Möglichkeit einer Anlagerung des Hydroxylamins zur Nitrilgruppe unter Amidoximbildung wird aus derselben Veranlassung ausgeschlossen, da eine solche Verbindung relativ leicht Hydroxylamin abspaltet und Amid bildet, das mit Säuren Ammoniak abspaltet.

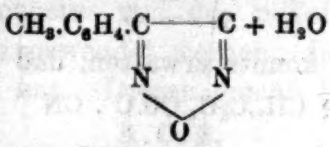
Von der Konstitution dieser Verbindungen läßt sich noch nichts mit Bestimmtheit sagen. Möglicherweise ist die Verbindung vom Schmelzp. 101°—102° ein Dioxim



Wie bei dem vorher erwähnten Oxime



könnte die Eigenschaft, ein Chlorhydrat zu bilden, der in der β-Stellung sitzenden Oximgruppe zugeschrieben werden. Die neue Verbindung vom Schmelzp. 172° ist möglicherweise



oder ein noch komplizierteres Produkt.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung von Dinitrilen sind Nitrile (von Kahlbaum) nach E. v. Meyer[1]) behandelt worden. Für die Reinigung des Benzoacetodinitrils zeigte sich Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser als sehr geeignet. Die entstandenen Produkte hatten die von v. Meyer angegebenen Schmelzpunkte.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 81.

I. p-Toluacetodinitril und Amylnitrit,

$$CH_3.C_6H_4.C(=N.NO)-C(=NONH_4).CN$$

Man löst eine gewisse Menge Dinitril (bei diesen Versuchen sind wechselnde Mengen, von 1,5—7 g angewendet worden) in der erforderlichen Menge Äther auf und setzt nachher in einigem Überschuß von der auf Dinitril berechneten Mengen Amylnitrit (theoretisch 3 Mol. für 2 Mol. Dinitril) mit Äther verdünnt zu. Hierbei tritt eine intensive Blaufärbung ein und eine Fällung wird gebildet, die nach Umständen heller oder dunkler blau bis rot gefärbt, bisweilen auch beinahe vollkommen weiß ist. Durch Erwärmen zum Sieden kann die Reaktion beschleunigt werden. Läßt man die Mischung jetzt stehen, so verschwindet die blaue Farbe der Lösung nach einiger Zeit und es folgt eine schwache Gelbfärbung. Wird nach 24 Stunden weiter gekocht, so gibt die Reaktionsmasse keine weitere Fällung. Wenn eine größere Amylnitritmenge zugesetzt ist, so fängt die blaue Farbe der Lösung an in Grün und endlich auch in Rot überzugehen.

Wird alles Amylnitrit gleichzeitig statt in mehreren Portionen zugesetzt, so erhält man ungefähr dieselbe Ausbeute (90% der Theorie) und dieselben Farbenerscheinungen, nur gehen letztere natürlicherweise schneller vorüber. Auch ein größerer Überschuß von Amylnitrit wirkt nicht merklich auf die Menge der Fällung ein. Diese wird abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Durch Kristallisation aus Alkohol oder Wasser bleibt der Schmelzpunkt beinahe unverändert. Man erhält in dieser Weise eine Substanz, die aus vollkommen weißen Nadeln besteht. Beim Erhitzen verpufft sie ziemlich heftig. Der Schmelzpunkt ist 156° (unter Braunfärbung und Zersetzung).

I. 0,1011 g Substanz gaben 25,81 ccm N bei 18° und 755 mm Druck.

II. 0,0904 g Substanz gaben 23,57 ccm N bei 17,5° und 752 mm Druck.

III. 0,1462 g Substanz gaben 37,24 ccm N bei 17° und 755 mm Druck.

IV. 0,1060 g Substanz gaben 30,14 ccm N bei 15,5° und 749 mm Druck.

V. 0,1764 g Substanz gaben 0,3367 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

VI. 0,2514 g Substanz gaben 0,4765 g CO_2 und 0,1123 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_5$:

C = 51,43 H = 4,76 N 30,09 %.

Gefunden:

C =	—	—	—	—	52,05	51,69 %
H =	—	—	—	—	5,22	5,01 „
N =	29,75	30,31	29,79	30,14	—	— „.

Die Substanz ist das Ammoniumsalz des α-Isonitroso-β-nitrosamino-p-tolupropionitrils.

Die Bildung des Ammoniumsalzes erfolgt nicht nur in Ätherlösung, sondern man kann es auch durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine Lösung des Dinitrils in Alkohol erhalten. Hierbei wird die Reaktion von den oben erwähnten Farbenerscheinungen begleitet.

Versuche sind ausgeführt worden, um die Ausbeute des Ammoniumsalzes durch Zusatz von Ammoniak zu vermehren. Bei β-Aminokrotonsäureester hat nämlich Strecker[1]) mit Äthylnitrit in Gegenwart von Ammoniak die dem fraglichen Ammoniumsalze analoge Verbindung in einer Menge erhalten, die zeigt, daß hier das zugesetzte Ammoniak bei der Reaktion mitgewirkt hat. Das Dinitril wurde also in Äther, der etwas mehr als die berechnete Menge Ammoniakgas enthielt, aufgelöst. Durch Zusatz von Amylnitrit trat bei gewöhnlicher Temperatur ein recht schwaches Trübewerden aber keine Blaufärbung ein. Erst durch Erwärmung wurde eine Fällung des Ammoniumsalzes gebildet und trat eine schwache Rot- aber keine Blaufärbung der Lösung ein. In dieser Weise wurde indessen nicht mehr Ammoniumsalz als ohne Ammoniakzusatz erhalten. Das andere Molekül Dinitril bildete wie in diesem Falle dieselbe Menge Oxim. In Alkohollösung verläuft die Reaktion in derselben Weise.

Das Salz ist ziemlich leichtlöslich in Wasser, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Äther. Beim Schmelzen wird es zersetzt und bildet unter anderen Produkten das im folgenden beschriebene Oxim

$$CH_3.C_6H_4.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH\ ,$$

[1]) Dissertation, Heidelberg 1900, S. 17.

das leicht nachgewiesen werden kann. — Das Ammoniumsalz reagiert neutral. In kochender Wasserlösung wird es unter NH_3-Entwicklung zersetzt. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird eine geringe Zersetzung unter schwacher Rotfärbung bemerkt.

Durch Zusatz sowohl von Essigsäure wie Mineralsäuren wird aus dem Ammoniumsalze das oben genannte Oxim gebildet. Es kann durch nachherigen Zusatz von Alkali nachgewiesen werden. Die Lösung wird dann nämlich intensiv gelb gefärbt. Die Reaktion wird im Folgenden weiter besprochen. — Beim Zusatz von Mineralsäuren bemerkt man sogleich einen Geruch von nitrosen Gasen. Während die Lösung des Ammoniumsalzes vor dem Säurezusatz keine Reaktion mit Jodkalium und Stärke gibt, verhält sie sich nachher vollkommen verschieden, indem sie die Reaktion der salpetrigen Säure zeigt. Die dem Ammoniumsalze zugrunde liegende organische Säure kann nicht in freiem Zustande erhalten werden. Bei Versuchen, sie darzustellen, erhält man nur die Spaltungsprodukte des Salzes. — Bei der Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Säuren bemerkt man immer eine schnell vorübergehende Blaufärbung. Setzt man Äther zu, so wird dieser rot gefärbt und die blaue Farbe der Lösung verschwindet. Diese Färbung kann nicht wohl von einem Nitrosokörper herrühren. Diese pflegen ja im Gegenteil in Ätherlösung blau gefärbt zu sein, können aber in Wasserlösung farblos werden.

Das Salz wurde in Alkohol gelöst und mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das gebildete Ammoniumplatinchlorid wurde wie gewöhnlich abfiltriert und bestimmt. Hierbei zeigte sich, daß das Salz etwas mehr als ein Molekül Ammoniak abgespalten hat; aus der Lösung fiel nach dem Abfiltrieren fortwährend, wenn auch sehr langsam, noch Ammoniumplatinchlorid aus. Durch Erwärmen konnte die Reaktion beschleunigt und zu Ende geführt werden. In dieser Weise erhielt man eine zwei Molekülen Ammoniak entsprechende Menge von Platin. Die zuerst erhaltene Fällung ist aus dem NH_4-Jon des Salzes, die letztere aber durch Abspaltung des Aminostickstoffs der Nitrosaminogruppe in Form von Ammoniak gebildet worden. Daß eine Spaltung eingetreten ist, sieht man

auch aus den anderen Reaktionsprodukten. Es bildet sich salpetrige Säure und das schon mehrmals genannte Oxim.

0,2209 g Substanz gaben 0,1061 g Pt, entsprechend 6,92 % N.
Nach Erwärmung wurden noch erhalten 0,0617 g Pt, entsprechend 4,02 % N.
Für die Abspaltung von 1 Mol. NH_3 berechnet 6,02 % N.

Die Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Säuren, z. B. Salzsäure, erfolgt nach der folgenden Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C\!=\!\!=\!C\,.\,CN + 2HCl + 2H_2O = \\ \quad\quad\quad\

durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. In kaltem Wasser ist das Salz sehr, in heißem ist es ziemlich schwer löslich; es ist beständig beim Erhitzen bei 100°, verpufft heftiger als das Silbersalz.

0,1805 g Substanz gaben 0,0682 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_7O_2N_4)_2.Ba$:	Gefunden:
Ba = 24,20	22,26 %

$$CH_3.C_6H_4.CO.C.CN$$
$$\|$$
$$NOH$$

Bei der Darstellung des oben genannten Ammoniumsalzes wurde, nachdem alles Dinitril reagiert hatte und die gebildete Fällung abfiltriert worden war, eine Ätherlösung erhalten, die nach kurzer Zeit schwach gelb gefärbt wurde. Wird der Äther abgedunstet, so erhält man meist erst nach Reiben einen festen gelben Rückstand. Aus Benzol umkristallisiert bildet er schwach gelb gefärbte kleine Kristalle vom Schmp. 130,5°—131°, in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther ziemlich leicht löslich.

I. 0,1549 g Substanz gaben 18,99 ccm N bei 17,5° und 762 mm Druck.

II. 0,2167 g Substanz gaben 20,56 ccm N bei 16° und 757 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.
N = 14,92	14,44	14,37 %

Die Substanz ist das bis jetzt unbekannte Isonitroso-p-toluylacetonitril von der obigen Formel. Man erhält es in einer Ausbeute von ca. 90% der theoretischen.

Wenn eine wässerig alkoholische Lösung davon mit Ferrosulfat versetzt wird, tritt eine intensive Blaufärbung ein. Dieselbe Erscheinung zeigt auch Eisen. Wird mit Äther geschüttelt, so geht die blaue Farbe in den Äther über. Diese Reaktion ist von v. Meyer bei der von ihm entdeckten Benzoylverbindung schon beobachtet worden.[1]) Von Alkalien wie von Ammoniak wird sie unter intensiver Gelbfärbung gelöst. Bei Zusatz von Säuren wird sie wieder farblos. Wird sie in absolutem Äther gelöst und trockenes NH_3-Gas eingeleitet, so fällt

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 109.

kein Ammoniumsalz heraus. Mit Silbernitrat entsteht in mäßig verdünnten Lösungen ein roter, flockiger Niederschlag des Silbersalzes. Gegen Säuren und Alkalien ist das Oxim sehr beständig. Erst nachdem es mehrere Stunden lang mit Natriumhydroxyd gekocht wurde, konnte gezeigt werden, daß eine geringe Menge salpetrige Säure abgespalten war. Die größte Menge war unverändert.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxim,

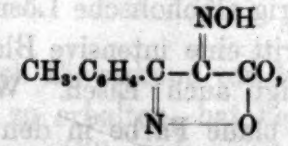
$$CH_3.C_6H_4.CO.C(=NOH).CN$$

1. Das Oxim wurde in sehr verdünntem Alkohol aufgelöst und mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach ungefähr einer Woche waren einige Kristallnadeln abgeschieden. Bei Versuchen, die Reaktion durch Kochen zu beschleunigen, wurde die Ausbeute vermindert. Die Reaktionsmasse wurde also der gewöhnlichen Temperatur überlassen, wobei die Reaktion sehr langsam verlief. Nach ca. 2 Monaten hat sich eine beträchtliche Menge dieser Nadeln gebildet. Sie werden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält eine zitronengelbe Substanz vom Schmelzp. 135,5° (unter Braunfärbung). Sie ist in Wasser schwer löslich.

0,1982 g Substanz gaben 22,93 ccm N bei 14,5° und 768 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:	Gefunden:
N = 13,75	13,88 %.

Die Substanz ist das bis jetzt unbekannte Isonitroso-p-tolylisoxazolon:



das nach der S. 515 angeführten Reaktion gebildet ist. Die Reaktions-masse enthielt Ammoniak. Mit Natriumhydroxyd gibt die Lösung der Substanz eine schnell vorübergehende Rotfärbung. Mit Natriumkarbonat wird sie auch rot, aber die Farbe verschwindet beim Stehen nicht. Ein Teil der Substanz wurde mit Natron versetzt. Nachdem die rote Farbe verschwunden war, wurde mit Salpetersäure sauer gemacht und mit Äther

extrahiert. Wenn der Äther auf dem Wasserbade verdampft wurde, zersetzte sich die gebildete Substanz sehr leicht. Wurde dagegen bei Zimmertemperatur verdampft, so erhielt man weiße Nadeln vom Schmelzp. ca. 95° (unter Zersetzung). Diese Substanz habe ich wegen der sehr geringen Ausbeute nicht näher untersuchen können.

2. Wenn man statt Hydroxylaminchlorhydrat eine Mischung davon mit Natriumcarbonat anwendet, erhält man ganz verschiedene Resultate. Ungefähr 2 g vom Oxim wurden mit ein wenig Wasser und nachher mit so viel Alkohol, daß es sich löste, versetzt. Weiter wurde eine konzentrierte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und für jedes Molekül hiervon $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat, auch in konzentrierter Lösung, zugesetzt. Man erhielt eine klare Lösung, die schwach sauer reagierte. Nach einiger Zeit haben sich einige Kristalle gebildet. Diese werden nach einem Monat abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus einem Gemische von Alkohol und Wasser umkristallisiert. Man erhält so weiße Kristalle vom Schmelzp. 172°.

0,0867 g Substanz gaben 14,78 ccm N bei 15° und 763 mm Druck.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.C(NOH)—C(NOH).CN$ Gefunden:

$N = 20{,}73$ 22,22 %.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwerlöslich in Alkohol. Mit Eisenchlorid gibt sie eine intensive Rotfärbung. Die Reaktionsmasse enthält nicht wie im vorigen Falle Ammoniak. Beim Kochen, zuerst mit Salzsäure und dann mit Natron, entwickelt die Substanz kein Ammoniak. Wenn eine Lösung der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumhydroxyd versetzt wird, tritt keine Färbung ein; beim Kochen aber wird sie intensiv rot gefärbt, und die Farbe verschwindet nicht. Wird sie jetzt sauer gemacht, so schlägt die Farbe in Gelb um.

3. Versuche wurden gemacht, die Ausbeute der Substanz vom Schmelzp. 172° durch Zusatz von mehr Hydroxylamin zu vermehren. Eine Lösung von 1 Mol. Oxim wurde mit ungefähr 6 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat versetzt. Die Lösung war vollkommen

klar, setzte aber nach einigen Tagen eine Kristallmasse ab. Diese wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ganz unerwartet erhielt ich eine andere, als die erwartete Substanz. Sie wird durch Auflösen in ein wenig siedendem Alkohol und Ausfällen mit warmem aber nicht siedendem Wasser gereinigt. Sie besteht aus weißen Kristallen vom Schmelzp. 101°—102°. Beim Schmelzen zersetzt sie sich und färbt sich blaugrün.

Analyse der im Exsikkator über konzentrierter H_2SO_4 getrockneten Substanz.

I. 0,1530 g Substanz gaben 24,0 ccm N bei 17,5° und 755 mm Druck.
II. 0,1213 g Substanz gaben 18,68 ccm N bei 15° und 757 mm Druck.
III. 0,1951 g Substanz gaben 0,3633 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
IV. 0,1729 g Substanz gaben 0,3179 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.
V. 0,4076 g Substanz gaben 0,7507 g CO_2 und 0,2049 g H_2O.

Berechnet für			Gefunden:			
$C_{10}H_{18}O_4N_2$:	I.	II.	III.	IV.	V.	
C = 50,16	—	—	50,79	50,15	50,23	%
H = 5,49	—	—	5,77	5,84	5,64	„
N = 17,61	18,31	18,18	—	—	—	„.

Die erhaltenen Werte stimmen, wenn auch nicht sehr gut, mit der oben (S. 518) erwähnten Dioximformel. Wenn eine Ätherlösung der Substanz mit Amylnitrit versetzt wird oder wenn Chlorwasserstoffgas in eine solche Lösung eingeleitet wird, entsteht eine Blaufärbung. Im letzten Falle bildet sich auch eine weiße, in Äther unlösliche Fällung vom Chlorhydrat und die blaue Farbe verschwindet bald. Im ersteren Falle erhält man beim Verdunsten der Lösung gelbgrüne Kristallblätter, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei ca. 142° schmelzen. Wegen des geringen Vorrats an Material haben diese nicht weiter gereinigt und untersucht werden können. Vielleicht ist diese Substanz mit derjenigen identisch, die gebildet wird, wenn die Substanz vom Schmelzp. 101°—102° schmilzt. Nach Erstarren hat diese nämlich den Schmelzp. 140° bis 145°. Von kochendem Wasser wird die Substanz vom Schmelzp. 101—102° auch leicht zersetzt.

Wie die Substanz vom Schmelzp. 172°, gibt obige auch intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid. Bei der Behandlung zuerst mit Salzsäure, dann mit Natronhydrat wird Ammoniak

nicht entwickelt. Mit Natronhydrat wird sie gelb gefärbt. Die Farbe verschwindet, wenn die Lösung sauer gemacht wird. Das Chlorhydrat gibt dieselben Reaktionen, wie die Substanz vom Schmelzp. 101°—102°.

Ein Teil der Substanz vom Schmelzp. 101°—102° ging, nachdem sie 6 Monate lang im Exsikkator gelegen hatte, in einen Körper vom Schmelzp. 170,5°—171° über. Wurde dieser in verdünntem Alkohol gelöst und mit Natronhydrat versetzt, so trat Gelbfärbung der Lösung ein. Beim Erwärmen wurde sie aber intensiv rot gefärbt. Sie verhielt sich also in dieser Hinsicht wie die Substanz vom Schmelzp. 172°, welche wahrscheinlich aus der von 101°—102° Schmelzp. entstanden war.

Während dieses Präparat verändert wurde, zeigte sich ein anderes, das während derselben Zeit in einem anderen Exsikkator aufbewahrt wurde, vollkommen unverändert.

II. Benzoacetodinitril und Amylnitrit,

Vollkommen analog dem p-Toluacetodinitril bildet das Benzoacetodinitril mit Amylnitrit in Ätherlösung unter Blaufärbung eine Fällung. Aus Alkohol umkristallisiert bildet sie weiße Kristallblätter vom Schmelzp. 152°—152,5° (unter Braunfärbung und Zersetzung). Sie verpuffen heftig. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der p-Tolylverbindung.

0,1003 g Substanz gaben 27,29 ccm N bei 16,5° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_5$:	Gefunden:
N = 32,01	31,83 %.

Die Verbindung ist von der obigen Formel und kann als Ammoniumsalz des α-Isonitroso-β-nitrosaminophenylpropionitrils bezeichnet werden. Wie die p-Tolylverbindung erhält man sie in einer sehr guten Ausbeute. Sie ist schon von E. v. Meyer dargestellt worden und ist die einzige einheitliche Substanz, die er aus den Dinitrilen mit salpetriger Säure erhalten hat. Die Formel, die er dafür aufstellte[1]), hat er

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 108.

jedoch nunmehr aufgegeben, wie er mir brieflich mitteilte. Das Kaliumsalz, das die Formel

$$C_6H_5.C(=N.NO)-C(=NOK).CN$$

hat, ist von v. Meyer[1]) untersucht worden. Ich habe gefunden, daß das Ammoniumsalz sich in jeder Hinsicht der p-Tolylverbindung analog verhält.

Die durch Einwirkung von Säuren abgespaltene Ammoniakmenge habe ich auch hier mit Platinchlorid bestimmt. Auch hier werden zwei Moleküle Ammoniak abgespalten.

0,1009 g Substanz gaben 0,1876 g $(NH_4)_2PtCl_6$.

Für Abspaltung von 2 Mol. NH_4:

Berechnet:	Gefunden:
NH_4 = 16,64	15,16 %.

$$C_6H_5.CO.C(=NOH).CN$$

Beim Verdampfen des Ätherfiltrats von der Darstellung des ebenerwähnten Ammoniumsalzes wird ein fester Rückstand erhalten. Dieser gibt nach Umkristallisieren aus Benzol kleine, schwach gelbgefärbte Kristalle vom Schmelzp. 121°. Diese bestehen aus dem Oxim von obiger Formel, das als Isonitrosobenzoylacetonitril bezeichnet werden kann.

0,2042 g Substanz gaben 27,62 ccm N bei 17° und 770 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_6O_2N_2$:	Gefunden:
N = 16,13	16,13 %.

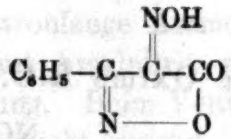
Dieses Oxim gibt Reaktionen vollkommen analog denen, die für die Toluylverbindung im vorhergehenden erwähnt worden sind. Wie diese wird es auch durch Zersetzung des eben erwähnten Ammoniumsalzes mit Säuren gebildet. In dieser Weise ist es vorher von E. v. Meyer[1]) dargestellt und richtig interpretiert worden.

Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat wurde die Bildung von Phenylisonitrosoxazolon

---

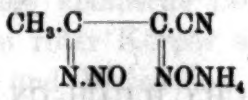
[1]) A. a. O.

[2]) A. a. O. S. 109.



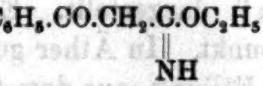
beobachtet. Diese Reaktion geschieht unter Abspaltung des Stickstoffs der Nitrilgruppe in Form von Ammoniak.

III. Diacetonitril und Amylnitrit,



Beim Behandeln mit Amylnitrit wird dieses Dinitril leicht verharzt. Das beste Resultat erhielt ich bei der Anwendung von 1 Mol. Dinitril und 1 Mol. Amylnitrit. Unter Blaufärbung wurde eine Fällung gebildet. Die Reaktion wurde beschleunigt durch kurzes Erwärmen. Die Fällung wurde gleich abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildet dann vollkommen weiße Nadeln oder Blätter vom Schmp. 122°. Die Substanz ist das Ammoniumsalz von der obigen Formel. Sie kann als Ammoniumsalz des α-Isonitroso-β-nitrosoaminobutyronitrils bezeichnet werden. — Die Verbindung verhält sich wie die entsprechenden Phenyl- und p-Tolylverbindungen. Nur was die Bildung eines Oxims betrifft, zeigt sich hier eine Abweichung. Wurde, nach der Zerlegung des Salzes mit Säuren, mit Äther extrahiert und dieser verdampft, so konnte hieraus kein einheitliches Produkt gewonnen werden. Das Ätherextrakt gibt mit Natronlauge Gelbfärbung. — Auch aus dem Ätherfiltrat von der Darstellung des Ammoniumsalzes konnte man kein einheitliches Produkt erhalten, sondern nur verharzte Stoffe, die nicht gereinigt werden können.

IV. Aus p-Tolupropiodinitril und Acetopropiodinitril konnte mit Amylnitrit in Ätherlösung kein Ammoniumsalz isoliert werden. Diese Dinitrile bleiben bei dieser Behandlung beinahe vollkommen unverändert. Auch der Iminoäther



der nach Haller[1]) dargestellt wurde, verhielt sich ebenso.

[1]) Bull. Soc. chim. [3] 47, 24.

V. Die Oxime $R.C(=NOH).CH(R_1).CN$

und Isoxazolonimide $R.C(=N-O-)CH(R_1).C=NH$.

Das Oxim

$$CH_3C_6H_4C(=NOH).CH_2.CN$$

wurde nach der Vorschrift Probst's aus p-Toluacetodinitril und Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt. Es wurde erhalten, wie angegeben, in vollkommen weißen Nadeln vom Schmp. 150°—151°. Wird es in Äther gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so erhält man in reichlicher Menge eine weiße Fällung. Diese wird mit Äther sorgfältig ausgewaschen. Sie ist chlorhaltig. Wird sie in Wasser gelöst und mit Natronlauge erwärmt, entwickelt sie Ammoniak. In Ätherlösung gibt sie mit Amylnitrit eine intensive Blaufärbung. Wird der Äther verdampft, so bildet sich in geringer Menge eine Substanz vom Schmp. ca. 205°.

Wurde das Diacetonitril mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, so bekam ich eine Krystallmasse vom Schmp. 105° bis 108°. Nach Burns sollte die Substanz den Schmp. ca. 96° haben. In Ätherlösung bildet sie mit Chlorwasserstoffgas nur eine geringe Trübung. Wird aber nachher mit Natronlauge behandelt, so bemerkt man deutliche Entwicklung von Ammoniak.

Phenylisoxazolonimid

$$C_6H_5.C(=N-O-)CH_2.C=NH$$

wurde nach Obrégia[1]) dargestellt. Es hatte den von ihm angegebenen Schmelzpunkt. In Äther gelöst gibt es mit Chlorwasserstoff eine weiße Fällung, aus dem Chlorhydrat bestehend.

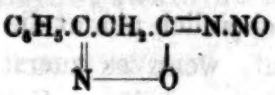
[1]) Ann. Chem. 266, 329.

Dieses spaltet mit Natronlauge Ammoniak ab. Wird es in Äther aufgelöst und mit Amylnitrit versetzt, so erhält man eine intensive Blaufärbung. Beim Verdampfen des Äthers wird die blaue Substanz sehr leicht zersetzt. — Man kann allerdings eine neue Substanz isolieren, wenn man in der folgenden Weise verfährt. Die Reaktionsmasse wird nach kurzer Zeit mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, worauf die Ätherlösung getrennt wird. Hierauf wird die alkalische Lösung vorsichtig neutralisiert. Dabei fällt ein roter Körper aus. Dieser wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und bildet dann eine schwach rote Substanz vom Schmp. 63° (unter Zersetzung). — In Äther gelöst ist die Substanz blaugrün. Beim Verdampfen des Äthers wird sie zersetzt und gibt eine rotbraune Masse, die von Äther nicht mit grüner Farbe gelöst wird.

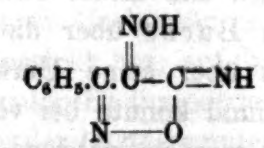
0,1485 g Substanz gaben 27,94 ccm N bei 16,5° und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_3$:	Gefunden:
N = 22,26	21,81 %.

Für die Substanz kann also eine der Formeln



oder



mit eventueller Tautomerie in Hinsicht auf die Isonitrosogruppe (in der letzten Formel) in Betracht kommen.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung;

von

Ernst von Meyer.

Um die Angabe meines Schülers Probst (s. dessen Dissertation, Leipzig 1894, S. 19) über die Konstitution der aus Toluacetodinitril mit Hydroxylamin dargestellten Verbindung zu prüfen, habe ich letztere genau nach Vorschrift dargestellt; sie schmolz bei 151°. Sie wurde sodann mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade zerlegt; nach Verdunsten des Alkohols wurde durch Zusatz von Wasser eine Substanz ausgefällt, die sich nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol als p-Tolylcyanmethylketon vom Schmelzp. 106° erwies, während in der sauren Lösung reichlich Hydroxylamin enthalten war (Reduktion von Silber- bezw. Kupferlösung) neben wenig Ammoniak. — Wahrscheinlich nimmt die Zersetzung des Oxims einen anderen Verlauf, wenn es zuerst, nach Lublin, mit trockener HCl vereinigt, und dieses Salz dann zerlegt wird.

Die Angaben von Burns über die Bildung eines Oxims aus Diacetonitril und über seine Umwandlung in das entsprechende Isoxazolonimid konnte bei vorsichtiger Einwirkung der Versuche bestätigt werden, während Lublin (s. ob. S. 530) andere Ergebnisse erhielt.

Dresden, im Dezember 1906.

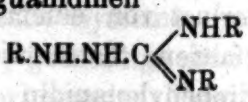
Synthesen in der Triazolreihe;

von

M. Busch.

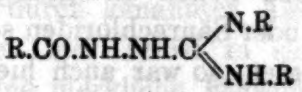
(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

In einer früheren Abhandlung[1]) ist gezeigt worden, daß man aus Triarylaminoguanidinen



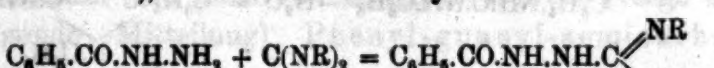
auf zwei verschiedenen Wegen zu Endiminotriazolen:

gelangen kann. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war zunächst, Acylaminoguanidine der Form

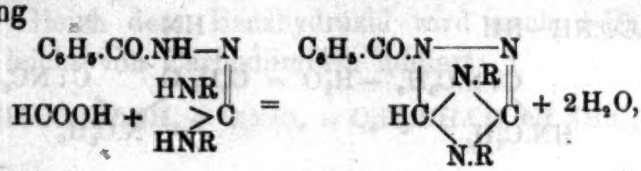


auf ihr Verhalten gegen Carbonsäuren und Säurechloride zu prüfen, da sich die Aussicht bot, auf diesem Wege der Stammsubstanz der bezeichneten Endiminotriazole näher zu kommen.

Acylverbindungen der letztgenannten Art hat Herr Herm. Brandt (vergl. die folg. Abhandlung) auf anderem Wege als ich und Bauer[2]), nämlich aus Benzhydrazid und Carbodiimiden



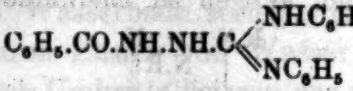
und zwar in guter Ausbeute gewonnen. Unsere Hoffnung, diese Guanidinderivate durch Kondensation mit Ameisensäure in Benzoyl-endiminotriazole überzuführen, entsprechend der Gleichung



[1]) Ber. 38, 4049. [2]) Ber. 33, 1058.

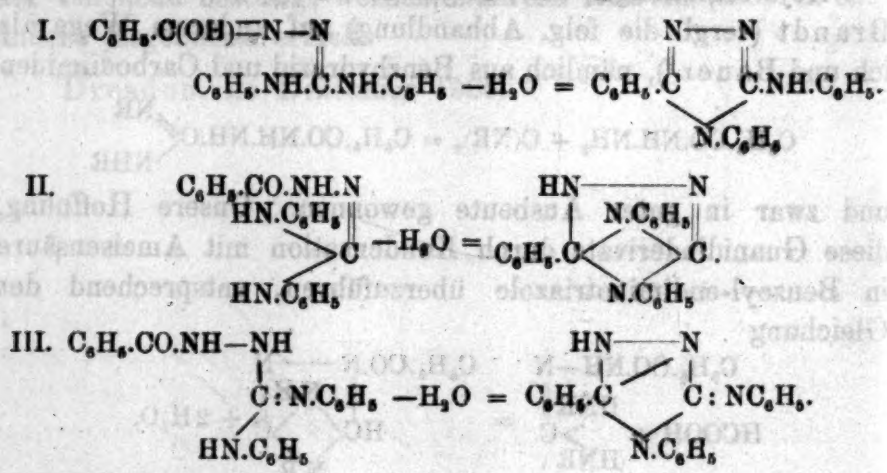
erwies sich jedoch als trügerisch; es zeigte sich vielmehr, daß die Guanidinmolekel beim Erhitzen mit Ameisensäure eine innere Verdichtung unter Verlust der Elemente des Wassers erfährt, die Ameisensäure als solche also gar nicht in Reaktion tritt. Ganz dasselbe Resultat erhielten wir bei Anwendung von Acetyl- und Benzoylchlorid, ja es zeigte sich, daß die fragliche Kondensation partiell schon bei der Vereinigung von Carbodiimiden mit Benzhydrazid vor sich geht.

Nun habe ich seinerzeit schon mit P. Bauer (l. c.) gefunden, daß die Acylaminoguanidine beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Verlust von einem Molekül Wasser eine innere Kondensation erfahren. Tatsächlich erwies sich der von uns aus Benzoylaminodiphenylguanidin



beim Erwärmen mit Ameisensäure erhaltene Körper identisch mit dem von mir und Bauer beschriebenen Diphenylanilidotriazol.[1])

Da nun nach den neuen Erfahrungen die Alkylaminoguanidine mit Säuren oder Säurechloriden so leicht zu Endiminotriazolen zusammentreten, so war auch hier die Möglichkeit zu einem andern, als dem seinerzeit von mir und Bauer angenommenen Reaktionsverlauf gegeben; es können eben aus dem Kondensationsprozeß drei verschiedene Ringmolekeln hervorgehen, so z. B. aus Diphenylbenzoylaminoguanidin:



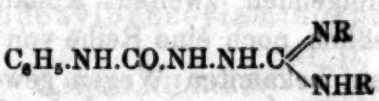
[1]) Ber. 33, 1069.

Von diesen Formeln kann die dritte zunächst mit einiger Sicherheit ausgeschaltet werden, da die in Frage stehende Verbindung sich außerordentlich beständig gegen Salzsäure bei höherer Temperatur erweist, ein Verhalten, das Busch und Bauer[1]) auch bereits beim Phenylanilidotriazol konstatiert haben; aus einem Anil der Formel III sollte man natürlich Anilin abspalten können.

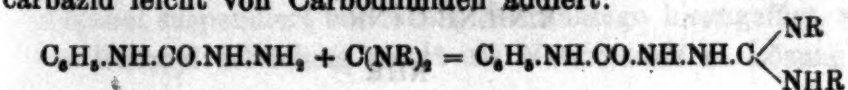
Formel II würde das sich hier kundgebende, feste Gefüge der Molekel ebensogut erklären wie Formel I. Gegen die Auffassung als Endiminotriazol (II) erheben sich aber, trotzdem derartige heterobicyklische Systeme, wie bemerkt, in andern Fällen leicht entstehen, gewichtige Bedenken. Vor allem bemerkt man bei den vorliegenden Triazolen keinerlei Ähnlichkeit mit den bisher bekannten Endiminotriazolen; sie sind vollkommen farblos und besitzen im Vergleich zu den Endiminotriazolen eine sehr geringe Basizität, indem selbst die mineralsauren Salze durch Wasser sofort zerlegt werden. Im Gegensatz zu den Endiminotriazolen zeigen die fraglichen Basen ferner große Beständigkeit gegen Ätzalkali; während das Ringsystem der ersteren durch genanntes Agens sehr leicht aufgespalten wird, findet hier selbst in siedender alkoholisch-alkalischer Lösung eine merkliche Einwirkung nicht statt.

Da sich nun andrerseits ein Einwand gegen Formel I aus den Eigenschaften unserer Verbindungen nicht ableiten läßt, so bleibt für letztere in Übereinstimmung mit der früheren Annahme nur die Einreihung in die Klasse der 3-Aminotriazole übrig.

Weiterhin sind dann von Herrn G. Blume (vergl. dessen nachfolgende Mitteilung) Phenyl-guanyl-semicarbazide der Form

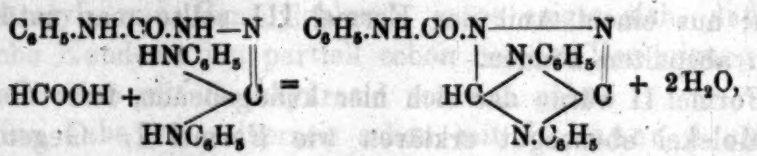


auf ihre Neigung zur Bildung von Endiminotriazolen geprüft worden. Gleich dem Benzhydrazid wird auch 4-Phenylsemicarbazid leicht von Carbodiimiden addiert:

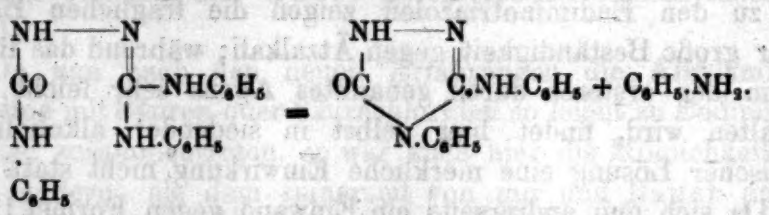


[1]) Ber. 33, 1067.

In diesem Falle war jedoch eine partielle Ringbildung wie beim Benzoyldiphenylaminoguanidin nicht zu beobachten. Auch die bei Trialkylaminoguanidinen beim Erhitzen mit Ameisensäure so glatt verlaufende Kondensation, die sich hier folgendermaßen vollziehen konnte:

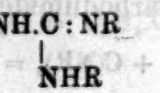


trat nicht ein, dagegen erfolgte eine innere Verdichtung unter Austritt von Anilin. Ferner spaltet das Phenyl-diphenylguanylsemicarbazid auch beim Schmelzen Anilin ab und zwar entsteht hierbei eine Base, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften sich identisch erwies mit dem vor mehreren Jahren von Busch und Ulmer[1]) auf anderem Wege gewonnenen Anilidophenyltriazolon. Der in Rede stehende Prozeß läßt sich deshalb folgendermaßen wiedergeben:



So deuten die vorliegenden Versuche darauf hin, daß bei inneren Kondensationen, welche entweder zum heterobicyklischen System der Endiminotriazole oder zu einfachen Aminotriazolen führen können, Molekel der letzteren Art gebildet werden und demnach die Lagerungsverhältnisse in den Endiminotriazolen doch die weniger günstigen zu sein scheinen.

In der nachfolgenden zweiten Abhandlung des Herrn Brandt ist schließlich noch eine Reihe von Endiminotriazolen beschrieben, die auf bekannten Wegen gewonnen und speziell hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze geprüft wurden. Dabei ergab sich einerseits, daß alle Trialkylaminoguanidine



[1]) Ber. 35, 1716.

ohne Schwierigkeit in die entsprechenden Endiminotriazole überzuführen sind, und andrerseits, daß von den Nitraten der neuen Basen keins das „Nitronnitrat“[1]) in bezug auf Schwerlöslichkeit erreicht.

Experimentelles.

Triazole aus Dialkylbenzoylaminoguanidinen;

von

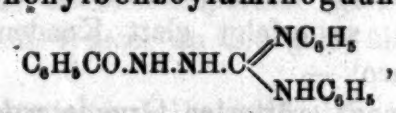
Herm. Brandt.

Carbodiphenylimid und Benzhydrazid.

Zur Lösung von Carbodiphenylimid, gewonnen aus 7,5 g Thiocarbanilid in 150 ccm Benzol, wurde die berechnete Menge Benzhydrazid (5 g), das in Benzol fein suspendiert war, gegeben und die Flüssigkeit bei ca. 50° gehalten, bis das Hydrazid vollkommen in Lösung gegangen. Aus der gelblichen Lösung fielen beim Erkalten fast farblose mikroskopische Nadeln aus, der Rest wurde beim Einengen gewonnen. Ausbeute 85 % der theoretischen.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol fand sich, daß das Reaktionsprodukt aus einem Gemenge zweier verschiedener Körper bestand, die durch fraktionierte Kristallisation nicht zu trennen waren. Wie eingangs erwähnt, handelt es sich um Diphenylbenzoylaminoguanidin, das normale Additionsprodukt der angewandten Komponenten, und das durch innere Kondensation entstandene Triazolderivat. Da das

Diphenylbenzoylaminoguanidin,



schwach sauere Eigenschaften aufweist, so bot die Trennung keine besonderen Schwierigkeiten. Das Gemenge wird in Alkohol suspendiert und wenig Natronlauge hinzugefügt, worauf die Benzoylverbindung sofort als Natriumsalz in Lösung geht,

---

[1]) Ber. 38, 861.

während das Triazol unverändert zurückbleibt. Aus dem alkalischen Filtrat wird durch Eingießen in kaltes Wasser infolge Dissoziation des Salzes gleich die Benzoylverbindung abgeschieden; dieselbe fällt beim Umkristallisieren aus Alkohol in glänzenden, wasserhellen Nadeln an, die bei 173° unter Aufschäumen schmolzen und auch im übrigen die früher[1]) von diesem Benzoylaminoguanidin angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Mit Eisenchlorid liefert Diphenylbenzoylaminoguanidin ein blaues Oxydationsprodukt, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Azoverbindung

vorliegt[2]). Die alkoholische Lösung des Guanidins färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid-Lösung prächtig dunkelblau und läßt beim Verdünnen mit Wasser ein blaues Pulver fallen. Durch Ansäuern wird die Lösung farblos, nimmt aber beim Neutralisieren die ursprüngliche blaue Farbe wieder an.

Der beim Behandeln des Reaktionsproduktes aus Benzhydrazid und Carbodiphenylimid mit alkoholischem Alkali ungelöst bleibende Anteil, fiel aus Alkohol in derben, farblosen Kristallen an, die bei 211° schmolzen und sich identisch erwiesen mit Diphenylanilidotriazol.[3])

Hat sich die Addition von Benzhydrazid an Carbodiphenylimid bei der Siedetemperatur des Benzols vollzogen, so überwiegt die Menge des gebildeten Triazols gegenüber der des Guanidins.

Ameisensäure wirkt auf die Benzoylverbindung zunächst nicht ein; arbeitet man im geschlossenen Rohre bei höherer Temperatur (170°), so erfolgt glatt Kondensation zum genannten Anilidotriazol. —

Aus dem eingangs erörterten Grunde wurde vorliegendes Triazolderivat auf sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure bei höherer Temperatur geprüft. Der Versuch ergab, daß selbst bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 180° bis

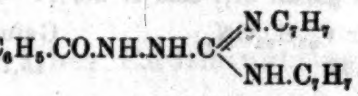
---

[1]) Ber. 33, 1068.
[2]) Vergl. Ber. 39, 1395. [3]) Ber. 33, 1069.

190° keine Einwirkung der Säure erfolgte, das Triazol vielmehr ganz unverändert zurückgewonnen werden konnte. Erst als die Temperatur auf über 200° gesteigert wurde, konnten geringe Mengen Anilin in der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden, jedoch erhielten wir auch in diesem Falle den weitaus größten Teil des Triazols zurück, es war also nicht etwa das einem Triazolanil entsprechende Triazolon zu fassen. Der Rohrinhalt lieferte vielmehr neben Anilin und unverändertem Triazol nur noch eine geringe Menge Benzoësäure, woraus zu schließen, daß das vorhandene Anilin einer vollkommenen Aufspaltung der Triazolmolekel seine Entstehung verdankt. Jedenfalls spricht das Versuchsergebnis entschieden gegen die eingangs verzeichnete Formel III wie die Beständigkeit in ätzalkalischer Lösung (siehe oben) gegen Formel II.

Im folgenden bringe ich einige Verbindungen zur Kenntnis, die in analoger Weise bei der Einwirkung von Benzhydrazid auf Carboditolylimide erhalten wurden.

Di-orthotolyl-benzoylaminoguanidin,



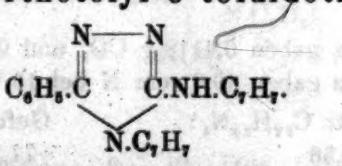
aus Benzhydrazid und Carbodiorthotolylimid. Das Produkt kristallisiert aus Alkohol in zu Drusen vereinigten derben Kristallen, die bei 151° unter Aufschäumen schmolzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Essigäther, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

0,1724 g Substanz gaben 23,9 ccm N bei 17° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}ON_4$:	Gefunden:
N	15,67	15,72 %.

Beim Erhitzen zur Schmelztemperatur gibt die Benzoylverbindung ein Molekül Wasser ab und geht über in

Phenylorthotolyl-o-toluidotriazol,



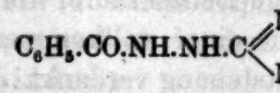
Aus Benzol-Gasolin fiel dieses Derivat als weißes, aus kleinen, derben Kriställchen bestehendes Pulver nieder. Schmelz-

punkt 142°. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Benzol bei Siedetemperatur, ist auch wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

0,204 g Substanz gaben 0,5803 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4$:	Gefunden:
C	77,56	77,58 %
H	5,93	6,05 „.

Diparatolyl-benzoylaminoguanidin,

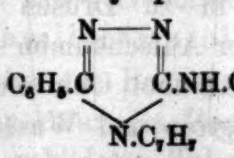


Benzhydrazid und Carbodiparatolylimid vereinigen sich in Benzol, ohne daß merkliche Mengen von Triazol entstehen. Das Guanidin kommt aus Alkohol in sehr schön ausgebildeten, ganz schwach gelblichen, durchsichtigen Säulen mit lebhaftem Glasglanz zur Kristallisation, die bei 190° unter Aufschäumen Wasser verlieren. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Ligroin.

0,1528 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 17° und 727,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}ON_4$:	Gefunden:
N	15,67	15,74 %.

Phenylparatolyl-p-toluido-triazol,

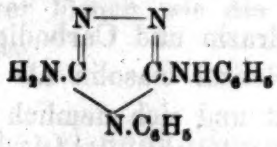


entsteht aus der eben beschriebenen Benzoylverbindung beim Erhitzen auf 190°. Die kristallinisch erstarrte Schmelze wurde mit Alkohol aufgenommen, aus dem das Triazol sich nun in glasglänzenden, spießigen Kristallen vom Schmelzpunkt 196° absetzte; dieselben wurden von Alkohol bei Siedetemperatur ziemlich reichlich aufgenommen, weniger von Benzol und sehr schwer von Äther.

0,1444 g Substanz gaben 0,4118 g CO_2 und 0,0769 g H_2O.
0,1292 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 18° und 735 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4$:	Gefunden:
C	77,56	77,77 %
H	5,93	5,97 „
N	16,50	16,59 „.

Wider Erwarten gelang es nicht, Semicarbazid mit Carbodiphenylimid in Reaktion zu bringen und auf diese Weise zu einem Aminotriazol der Form



zu gelangen. Unsere Versuche scheiterten im wesentlichen daran, daß das Semicarbazid in wasserfreien indifferenten Lösungsmitteln, die bei Carbodiimiden allein in Frage kommen können, so gut wie unlöslich und außerdem sehr zersetzlich ist. Wir ließen die Komponenten sowohl mit als ohne Lösungsmittel auf einander einwirken und erhielten Ammoniak, Kohlensäure und Hydrazodicarbonamid als Zersetzungsprodukte des Semicarbazids; daneben entstandenes Hydrazin lieferte mit Carbodiphenylimid Triphenylguanazol[1]), und schließlich fand sich noch Triphenylguanidin in der Reaktionsmasse.

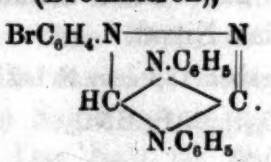
Über Endiminotriazole;

von

Herm. Brandt.

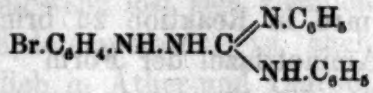
Im Anschluß an die Untersuchung von Busch und Mehrtens[2]) habe ich noch einige neue 1,4-Dialkyl-endiminotriazole dargestellt, speziell um diese hinsichtlich der Löslichkeit ihrer Salze kennen zu lernen, und zwar wurde bei diesen Synthesen p-Bromphenyl-, α- und β-Naphtyl- sowie Benzylhydrazin als Ausgangsmaterial gewählt.

1,p-Bromphenyl-4-phenyl-endanilodihydrotriazol (Bromnitron),



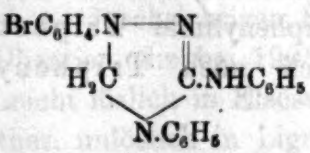
[1]) Busch u. Ulmer, Ber. 35, 1720.
[2]) Ber. 38, 4049.

Zur Darstellung diente p-Bromanilido-diphenylguanidin



aus p-Bromphenylhydrazin und Carbodiphenylimid. Die Guanidinbase fällt aus Benzol-Gasolin als weißes Kristallpulver, das bei 141° schmilzt und sich ziemlich leicht in Benzol, Äther und Alkohol löst.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Guanidins mit überschüssigem Formaldehyd eine Stunde lang unter Rückfluß zum Sieden, so wird die anfangs rötlich gefärbte Lösung vollkommen farblos, und beim Erkalten kristallisieren zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 119° aus, die das Kondensationsprodukt des Guanidins mit Formaldehyd, Bromphenylanilido-phenyldihydrotriazol



darstellen. Dieses Anilidotriazol kann nun mittels salpetriger Säure zum oben genannten Endanilotriazol oxydiert werden; man löst zu dem Zweck die Substanz in Eisessig und läßt langsam Natriumnitrit-Lösung hinzufließen. Die sich vorübergehend dunkel färbende Flüssigkeit wird schließlich hellgelb und läßt nun mit verdünnter Salpetersäure (nach reichlichem Zusatz von Wasser) das schwer lösliche Nitrat in feinen Nädelchen zur Abscheidung kommen. Das Salz schmilzt bei 265°; man gewinnt aus ihm die Base durch Übergießen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform. Der stark eingeengte Auszug lieferte auf Zusatz von etwas Petroläther das Endanilotriazol als gelbe Kristallmasse. Nochmals aus Benzol umkristallisiert, stellt der Körper glänzende, derbe Nadeln dar, die bei 223° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse diente uns das Nitrat.

0,1302 g Substanz gaben 18,1 ccm N bei 22° und 739 mm Druck.

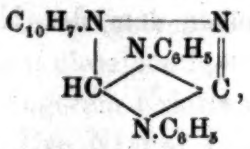
	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_4Br.HNO_3$:	Gefunden:
N	15,45	15,30 %.

Die Löslichkeit des Nitrats der vorliegende Base erwies sich merkwürdigerweise größer als die des Nitronnitrats, indem

die 10prozent. Acetatlösung in einer Salpeterlösung 1:20000 erst nach längerer Zeit einen Niederschlag erzeugte.

Das Chlorhydrat wie das Sulfat des bromierten Nitrons sind dagegen schwerer löslich wie die entsprechenden Salze der halogenfreien Base.

α-Naphtylphenyl-endanilodihydrotriazol,



aus α-Naphtylaminodiphenylguanidin, $C_{10}H_7.NH.NH.C(:NC_6H_5).NHC_6H_5$, und Ameisensäure. Das Guanidin wurde in bekannter Weise aus α-Naphtylhydrazin und Carbodiphenylimid gewonnen; es kristallisiert aus Benzol in farblosen Blättchen, die Kristallbenzol enthalten. Für die Analyse wurde deshalb eine Probe aus Alkohol umkristallisiert, der sonst für diesen Zweck nicht recht geeignet ist, da die Aminoguanidinbasen sich in ihm leicht oxydieren.

0,1258 g Substanz gaben 18,1 ccm N bei 19° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N	15,90	16,18 %.

Die vorliegende Base schmilzt rein bei 143°, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und leichter in Eisessig. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Alkohol erhält man die entsprechende Azoverbindung $C_{10}H_7.N:N.C(:NC_6H_5).NHC_6H_5$ in tief blauvioletten, metallisch glänzenden Nadeln von Schmelzp. 148°.

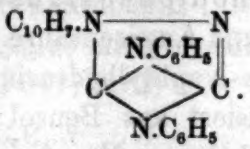
Wird Diphenylnaphtylaminoguanidin mit der doppelten Gewichtsmenge Ameisensäure (kristallisierte) 2 Stunden lang im Rohr auf 180° erhitzt, so resultiert Phenyl-α-naphtyl-endanilodihydrotriazol, und zwar kann man dasselbe aus der Reaktionsflüssigkeit ohne Mühe in Form seines Nitrats isolieren; letzteres fällt aus der verdünnten ameisensauren Lösung auf Zugabe von Salpetersäure sofort als mikrokristallinisches Pulver aus. Das Salz ist relativ leicht löslich in heißem Wasser, bedeutend leichter in Alkohol. Schmelzpunkt 219°.

0,1023 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 18° und 739 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N_5$:	Gefunden:
N	16,50	16,67 %.

Das Endanilotriazol selbst kristallisiert aus Chloroform-Gasolin in gelben Blättchen, die bei 212° schmelzen. Eine 10prozent. Lösung des Acetats liefert in einer Salpeterlösung 1:2000 erst nach längerer Zeit eine schwache Trübung, das Nitrat ist also gegenüber dem des Nitrons auffallend leicht löslich.

β-Naphtyl-phenyl-endanilodihydrotriazol,



Das als Ausgangsmaterial erforderliche Diphenyl-β-naphtyl-aminoguanidin $C_{10}H_7.NH.NH.C(:NC_6H_5).NHC_6H_5$ (in bekannter Weise aus β-Naphtylhydrazin und Carbodiphenylimid dargestellt) fällt aus Benzol in farblosen Kristallen an, die gleich der α-Verbindung Kristallbenzol enthalten; aus Alkohol gewinnt man Nadeln, die bei 152° schmelzen.

0,1533 g Substanz gaben 21,6 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N	15,91	15,94 %.

Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht

β-Naphtylazo-phenylamino-phenylimino-methan, $C_{10}H_7.N{=}N.C(:NC_6H_5).NHC_6H_5$, das aus Benzol-Gasolin in dunkelvioletten, glänzenden Prismen anfällt. Schmelzp. 172°. In Alkohol löst sich die Azoverbindung mit roter, in Benzol mit bräunlichroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald mißfarbig dunkel wird. Die Lösung in alkoholischer Salzsäure entfärbt sich nach einigem Stehen, indem aller Wahrscheinlichkeit nach eine Umwandlung in Chlornaphtyldiphenylaminoguanidin, $ClC_{10}H_6.NH.NH.C(:NC_6H_5).NHC_6H_5$, statt hat.[1]) Analyse der Azoverbindung:

[1]) Vergl. Ber. 39, 1395.

0,1488 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 24° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_4$:	Gefunden:
N	16,02	16,01 %.

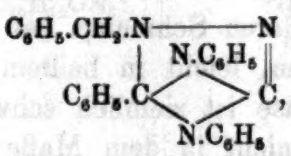
Mit Ameisensäure 2 Stunden lang auf 180° erhitzt, wird Diphenyl-β-naphtylaminoguanidin in das oben genannte Phenyl-β-naphtylendanilotriazol übergeführt, das ähnlich der α-Verbindung isoliert werden konnte. Die Base kristallisiert aus Chloroform-Gasolin in hellgelben Blättchen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen; dieselben halten hartnäckig Chloroform fest, das auch bei längerem Erhitzen auf über 100° nicht vollständig entfernt war. Das Nitrat $C_{24}H_{18}N_4.HNO_3$ ist sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser, aus dem es in feinen, weißen Nadeln von Schmelzp. 238° anfällt.

0,1107 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 19° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_5O_3$:	Gefunden:
N	16,50	16,61 %.

Vorstehendes Salz wird noch aus einer Salpeterlösung 1:50000 deutlich gefällt, jedoch erreicht das Salz die Schwerlöslichkeit des Nitronnitrats nicht. Ferner ist die vorliegende Base dadurch gekennzeichnet, daß sie auch mit Salzsäure und Schwefelsäure recht schwer lösliche Salze liefert; so wird eine Lösung von Chlornatrium 1:3000 noch gefällt, ebenso Schwefelsäure in einer Verdünnung 1:700.

Benzyldiphenyl-endanilo-dihydrotriazol,



aus Diphenyl-benzylamino-guanidin und Benzoylchlorid. Das aus Benzylhydrazin und Carbodiphenylimid bereitete Aminoguanidin bildete ein dickflüssiges Öl, welches mit Benzoylchlorid unter starker Erwärmung reagierte. Ich kochte die ölige Reaktionsmasse mit etwas Alkohol auf, entfernte den entstandenen Benzoësäureester durch Abblasen mit Wasserdampf und isolierte das Triazol wiederum als Nitrat. Die aus dem

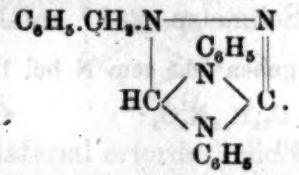
Salz mittels Ammoniak in Freiheit gesetzte Base fiel aus Chlorofom-Petroläther als gelbes mikrokristallinisches Pulver an. Schmelzp. 186°. Aus Alkohol erhält man feine, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Alkohol, schwer in Äther.

Das Nitrat $C_{27}H_{22}N_4.HNO_3$ ist relativ leicht löslich in Wasser; es kristallisiert in Nadeln, die bei 239° schmelzen.

0,1669 g Substanz gaben 21,4 ccm N bei 19° und 735 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}O_3N_5$:	Gefunden:
N	15,05	15,15 %.

1-Benzyl-4-phenyl-endanilodihydrotriazol, $C_{21}H_{18}N_4$,



Zur Gewinnung dieser Base wählten wir den über das 1-Benzyl-4-phenyl-3-anilido-dihydrotriazol $C_{21}H_{20}N_4$ führenden Weg, welch letzteres durch Erhitzen von Diphenylbenzylaminoguanidin mit Formaldehyd in Alkohol als braunes Öl gewonnen wurde; da dieses nur schwer zur Kristallisation zu bringen war, wurde es ohne weiteres in Eisessig durch Zusatz von Natriumnitrit oxydiert und das entstandne Endanilotriazol durch Salpetersäure gefällt. Das in weißen Flocken ausfallende Nitrat wurde mit verdünntem Ammoniak übergossen und die Base mit Chloroform extrahiert. Der stark eingeengte Auszug lieferte auf Zusatz von Petroläther zu Warzen vereinigte, gelbliche Kristalle, deren Schmelzp. bei 129° lag. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol und Alkohol. Das Nitrat der Base ist ziemlich schwer löslich in Wasser, jedoch bei weitem nicht in dem Maße wie das des Nitrons.

Über die Produkte der Einwirkung von Carbodiimiden auf 4-Phenylsemicarbazid;

von

Gustav Blume.

Carbodiphenylimid und Phenylsemicarbazid.

Die bei der Darstellung des Carbodiphenylimids sich ergebende Benzollösung wurde mit der molekularen Menge Phenylsemicarbazid versetzt und das Solvens zum größten Teil abdestilliert. Auf Zugabe von Gasolin kristallisierte nun

4-Phenyl-1-diphenylguanyl-semicarbazid,

$$C_6H_5.NH.CO.NH.NH{-}C(=N.C_6H_5){-}NH.C_6H_5,$$

in feinen, weißen Nadeln aus, die sich ziemlich leicht in heißem Benzol, leichter in Alkohol, kaum in Wasser lösen. Schmelzpunkt 171°. Der Körper besitzt basische Natur, er wird von verdünnten Mineralsäuren sowie auch von Essigsäure leicht aufgenommen.

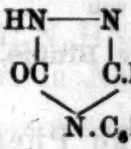
0,1153 g Substanz gaben 0,2935 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.
0,1487 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 20° und 736 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}ON_5$:	Gefunden:
C	69,56	69,42 %
H	5,50	5,49 „
N	20,28	20,22 „.

Erhitzt man das Guanyl-Semicarbazid zum Schmelzen, so macht sich unter Aufschäumen der Masse bald die Abspaltung von Anilin bemerkbar. Nachdem das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, erhält man aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Alkohol ein Produkt in langen farblosen Nadeln, die bei 212° schmelzen, von verdünnter Alkalilauge glatt gelöst werden und sich identisch erweisen mit dem zuerst von Busch

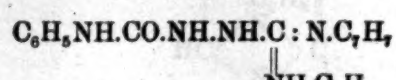
und Ulmer[1]) aus Aminodiphenylguanidin und Phosgen dargestellten

Phenyl-anilido-triazolon,



Dasselbe Produkt entstand neben Anilin, als das Semicarbazid mit Ameisensäure im Rohr auf 175° erhitzt wurde.

4-Phenyl-1-diorthotolylguanyl-semicarbazid,



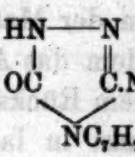
wurde gleich der Phenylverbindung aus Phenylsemicarbazid und Carbodiorthotolylimid gewonnen. Es kristallisiert aus Benzol-Gasolin in feinen, weißen Nadeln, die bei 164° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

0,1468 g Substanz gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.
0,1383 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 19° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{23}ON_5$:	Gefunden:
C	70,77	70,63 %
H	6,16	6,37 „
N	18,76	18,81 „.

Beim Erhitzen auf Schmelztemperatur gibt auch die vorliegende Verbindung Anilin ab, wodurch Ringschluß zum

o-Toluido-orthotolyl-triazolon,



[1]) Ber. 35, 1720.

erfolgt. Das neue Triazolderivat kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 183° schmelzen. Die Substanz wird leicht von Alkohol, schwer von Äther und Benzol, kaum von Ligroïn und Wasser aufgenommen; sie vereinigt in sich schwach basische wie saure Eigenschaften.

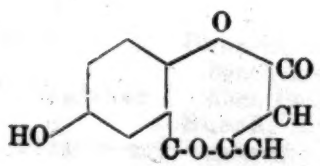
0,2281 g Substanz gaben 40,8 ccm N bei 18° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_4$:	Gefunden:
N	20,0	20,01 %.

Erlangen, Dezember 1906.

Hans von Liebig: Berichtigung.

Dies. Journ. [2] 74, 352 (1906) sind in den Formeln die Hydroxylgruppen falsch gestellt; auch ist in der ersten Formel das Mittelkohlenstoffatom ausgelassen:



S. 356 und 359 ist von der Benzolverbindung des Diacetyldiäthers versehentlich angegeben, sie verliere das Benzol auf dem Wasserbad. Die Verbindung ist, wie auch aus den Angaben des experimentellen Teils hervorgeht, auf dem Wasserbad beständig.

S. 375, Z. 5 v. o. muß es heißen: „Ammoniumsalz“ statt „Ammoniumbase“.

S. 376 ist in der Formel für die Dimethylsulfatverbindung der Schwefelsäurewasserstoff durch Methyl zu ersetzen.

S. 377 Z. 1 v. o. muß es heißen: Die freien Glykole und Phenole usw.

Berichtigungen zu Band 74.

S. 7 ist Zeile 5 v. u. am Ende des Abschnittes folgender Zusatz zu machen:

Phenyl-di-Bromphenyl-o-Dihydrotetrazin wurde mit alkoholischer Salzsäure 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs dunkelgelb gefärbte Lösung war dann farblos und wurde eingedunstet. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen Kristalle zeigten den Schmelzp. 265° und die Eigenschaften des Phenyl-di-Bromphenyl-s-dihydrotetrazins. Die konzentrierte alkoholische Lösung derselben gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder auf Zusatz von Alkohol löst.

S. 95 Zeile 1 u. 3 v. u. ist statt er es zu setzen.
S. 97 Zeile 3 v. ob. statt SO_2OOH_3 SO_2OCH_3.
S. 109 Zeile 1 v. u. statt 15 % 1,5 %.
S. 110 Zeile 3 v. ob. statt erscheint scheint.
S. 110 Zeile 15 v. u. statt frei blau.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1906.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 73 und 74.

Autorenregister.

Alber, E., s. Fr. Fichter.

Bamberg, R., s. R. v. Walther u. R. Bamberg.

Baumann, M., s. H. Finger u. M. Baumann.

Beckurts, H., Mitteilungen aus dem Pharmazeutischen Institute der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig **73**, 1; **74**, 25.

Beckurts, H., u. G. Frerichs, Beiträge zur Kenntnis der Thiooxyfettsäureanilide **74**, 25.

Benrath, A., über Synthesen im Sonnenlicht **73**, 383; über die Bildung saurer Salze in alkalischer Lösung 390.

Berend, L., und P. Herms, über die Spaltung von Terephtalyldiacetessigester und ein Fall von Stereoisomerie **74**, 112.

Blume, G., über die Produkte der Einwirkung von Carbodiimiden auf 4-Phenylsemicarbazid **74**, 545.

Brand, K., Schwefelammonium u. die Sulfide des Natriums als partielle Reduktionsmittel für aromatische Dinitro- u. Polynitroverbindungen **74**, 449.

Brandt, H., Triazole aus Dialkylbenzoylaminoguanidinen **74**, 536; über Endiminotriazole 540.

Busch, M., Synthesen in der Triazolreihe **74**, 532.

Christensen, A., über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloide mit höheren Metallchloriden u. über entsprechende Bromverbindungen **74**, 161.

Coutelle, C., Studie über die Bildung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Chloroform **73**, 49.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **73**, 177, 228, 253, 277, 288, 545; **74**, 473.

Dennstedt, M., über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse **73**, 570.

Döring, Th., das chemische Verhalten des auf aluminothermischem

Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren 73, 393.

Erber, J., s. G. Schulz u. J. Erber.

Fichter, Fr., Studien an ungesättigten Säuren 74, 297; Citradibrombrenzweinsäure u. aromatische Amine (E. Tschudin) 298; Citra- u. Mesadibrombrenzweinsäure u. aromatische Hydrazine (R. Vortisch) 303; die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citraconsäure (G. Füeg) 307; über jodierte Phenylhydrazine (K. Philipp) 312; über Crotonyltoluylendiamin (E. Preiswerk) 316; über Tolimidazole aus Fettsäuren (G. Rosenberger) 321; über Diphenylvinylessigsäure (W. Latzko) 327; über Benzylcrotonsäure (E. Alber) 332.
Finger, H., Notiz über gechlorte Derivate des Diacetamids 74, 153.
Finger, H., u. M. Baumann, Hydrazinderivate der Diamidodiphenylmethanreihe 74, 155.
Finger, H., u. L. Schupp, Einwirkung von Imidoäthern auf Amidoester (Vorl. Mitt.) 74, 154.
Fischer, O., über die Aufspaltung des Imidoazol- u. Oxazolringes 73, 419.
Fischer, O., u. F. Limmer, über Benzimidazole u. deren Aufspaltung 74, 57.
Franzen, H., zur Kenntnis der N-amidierten heterocyklischen Verbindungen. I. Abhandl. 73, 545.
Franzen, H., u. F. Zimmermann, über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime. (Vorläufige Mitt.) 73, 253.
Frerichs, G., s. H. Beckurts u. G. Frerichs.
Frerichs, G., u. L. Hartwig, Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure 73, 21.
Füeg, G., s. Fr. Fichter.

Gnehm, R., Berichtigung 73, 208.
Gnehm, R., u. O. Knecht, zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren 73, 519; zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren 74, 92.
Gnehm, R., u. W. Schröter, Beiträge zur Kenntnis der Indamine u. Thiazine 73, 1.
Gottschalk, W., s. P. Jannasch u. W. Gottschalk.

Hartl, F., s. L. Vanino u. F. Hartl.
Hartwig, L., s. G. Frerichs u. L. Hartwig.
Heimann, E., s. P. Jannasch u. E. Heimann.
Herms, P., s. L. Berend u. P. Herms.
Herzog, G., s. G. Schultz, G. Rohde u. G. Herzog.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile 73, 113.
Holleman, A. F., über die Erklärung der Substitution bei aromatischen Verbindungen 74, 157.
Holmberg, B., über Thiocarbonate 73, 239.

Jannasch, P., u. W. Gottschalk, über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen 73, 497.
Jannasch, P., u. E. Heimann, über neue Metalltrennungen im getrockneten Salzsäurestrome 74, 473; zur Abwehr 488.

Kessler, A., s. R. von Walther u. A. Kessler.
Klason, P., u. Köhler, chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichten 73, 337.
Knecht, O., s. R. Gnehm u. O. Knecht.
Köhler, J., s. P. Klason u. J. Köhler.
Kondakow, J., zur Nomenklatur der Camphan- u. Fenchanderivate 74, 420.
König, W., zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe 73, 100.
Kötz, A., u. W. Zörnig, das Verhalten des Chloroforms zu Methylen- u. Methenyl-Gruppen 74, 425.

Latzko, W., s. Fr. Fichter.
Liebig, H. von, über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin. II. Teil. 74, 345; Berichtigung 550.

Limmer, F., s. O. Fischer u. F. Limmer.
Litter, H., s. R. Möhlau u. H. Litter.
Lottermoser, A., über kolloïdale Salze II. (Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen) 73, 374.
Lublin, J., Dinitrile u. Amylnitrit 74, 499.

Marek, J., Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse 73, 359; 74, 237.
Meigen, W., Brom-p-Amidochinolin 73, 248.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 73, 100, 108, 209; 74, 188, 222, 241. — Bemerkung zu der Abhandlung von J. Lublin 582.
Möhlau, R., u. H. Litter, zur Frage der Konstitution des Murexids u. der Purpursäure 73, 449; über die Einwirkung primärer Amine auf Alloxantin 73, 472.
Mohr, E., II. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion 73, 177; Phenylbenzoylharnstoff 207; III. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion 73, 228.
Müller, W., s. A. Naumann u. W. Müller.

Naumann, A., u. W. Müller, Destillationsverfahren zur Bestimmung der Hydrolyse 74, 218.
Naumann, A., u. A. Rücker, seitherige Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse 74, 209; Hydrolyse von Ammoniumsalzen 249.

Philipp, K., s. Fr. Fichter.
Ponzio, G., Einwirkung von Stickstofftetraoxyd auf Benzaldoxim 73, 494.
Preiswerk, E., s. F. Fichter.

Reitzenstein, F., u. J. Rothschild, über den Einfluß, welchen Methylgruppen auf die Nüance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanfarbstoffe ausüben 73, 192; über die Einwirkung von Pyridin auf 1,2-Dichlor-2,4-Dinitrobenzol 73, 257.
Rhode, G., s. G. Schultz, G. Rohde u. G. Herzog.
Rosenberger, G., s. Fr. Fichter.
Rothacker, O., s. R. von Walther u. O. Rothacker.
Rothschild, J., s. F. Reitzenstein u. J. Rothschild.
Rücker, A., s. A. Naumann u. A. Rücker.

Schröter, W., s. R. Gnehm u. W. Schröter.
Schultz, G., u. J. Erber, über Derivate der Amidoalizarine 74, 275.
Schultz, G., G. Rohde u. G. Herzog, Umwandlungen des Hydrocyancarbodiphenylimids 74, 74.
Schupp, L., s. H. Finger u. L. Schupp.
Stillich, O., zur Kenntnis der Sulfoessigsäure. I. Mitteilung 73, 538. II. Mitteilung 74, 51.
Stollé, R., über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XIX. Abhandlung: Über Dihydrazidchloride 73, 277; XX. Abhandl.: Über Dibenzoylhydrazidchlorid (K. Thomä) 73, 288; XXI. Abhandl.: Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren u. ihre Umsetzungsprodukte (A. Weindel) 74, 1; XXII. Abhandl.: Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren u. der α-Naphtoësäure (A. Bambach) 74, 13.

Thomä, K., s. R. Stollé.
Tiesenholt, W. von, über die Zusammensetzung des Chlorkalks II. 73, 301.
Tschitschibabin, A. E., zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern u. von homologen Äthoxyakrylsäuren 73, 326; „Triphenylmethyl“

u. seine Haloïdverbindungen 74, 340; über Äthylpropenyläther 423.
Tschudin, E., s. Fr. Fichter.

Vanino, L., über Bologneser Leuchtsteine 73, 446; zu der Geschichte des colloïdalen Goldes 73, 575.
Vanino, L., u. F. Hartl, über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze u. die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung 74, 142.
Vaubel, W., Beitrag zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Kohle 74, 232.
Vortisch, R., s. Fr. Fichter.

Walbaum, H., Das natürliche Moschusaroma 73, 488.
Walther, R. von, Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin u. dessen leichter Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat 73, 108; zur Kenntnis der Einwirkung von Basen auf Thioharnstoffe 74, 222.
Walther, R. von, u. R. Bamberg, über einige Chinazoline aus o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin 73, 209.
Walther, R. von, u. A. Kessler, zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitramidodiphenylamin 74, 188, 241.
Walther, R. von, u. O. Rothacker, über Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen 74, 207.
Weindel, A., s. R. Stollé.

Zimmermann, F., s. H. Franzen u. F. Zimmermann.
Zörnig, W., s. A. Kötz u. W. Zörnig.

Sachregister.

Abwehr, z. A. (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 488.
Absorption s. Gase.
Acetalsäureester, eine Synthese von A.n u. von homologen Äthoxyakrylsäuren (A. E. Tschitschibabin) 73, 326.
Acetylaceton $C_5H_8O_2$.
Acetylbenzoësäureäthylester s. Benzoësäure.
Akrylsäure $C_3H_4O_2$.
Alizarine s. Amidoalizarin.
Alkaloïde, über Verbindungen der Chlorhydrate der A. mit höheren Metallchloriden u. über entsprechende Bromverbindungen (A. Christensen) 74, 161.
Alkylamine, Dibarbituryl-A. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 472.
Alloxantin $C_8H_6O_8N_4$.
Alloxazin $C_{10}H_6O_2N_4$.
Aluminothermische Methode s. Chrom.
Ameisensäure CH_2O_2.
Amidoalizarin $C_{14}H_9O_4N$.
Amidoester, Einwirkung von Imidoäthern auf A. (H. Finger u. L. Schupp) 74, 154.
p-Amidophenol C_6H_7ON.
Amidophenolsulfonsäure $C_6H_7O_4NS$.
o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin $C_{15}H_{18}N_2$.
Amine, Einwirkung von Sulfoessigsäure auf aromatische A. (O. Stillich) 74, 51.
Amylnitrit $C_5H_{11}O_2N$.
Analyse, über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer A.n (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 497; über neue Metalltrennungen im getrockneten Salzsäurestrome (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 473; zur Abwehr 488. — S. a. Elementaranalyse.
Anilide, die A. der Thioglykolsäure, der α-Thiomilchsäure u. der α-Thiooxybuttersäure (L. Hartwig) 74, 25.
Anilin C_6H_7N.
Anisidin C_7H_9ON.
Anlagerungsvalenzen, zur Frage der Kristallösungsmittel u. der A. (H. v. Liebig) 74, 359.
Antimon, über Trennung von A. u. Blei (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 481; von A. u. Kupfer 483; von A. u. Cadmium 485; von A. u. Silber 486.
Aromatische Verbindungen, über die Erklärung der Substitution bei a. V. (A. F. Holleman) 74, 157.
Arsen, Trennung von A. u. Blei (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 489; von A. u. Kupfer 491.
Äthoxyakrylsäuren, eine Synthese von homologen Ä. (A. E. Tschitschibabin) 73, 326.
Äthoxyl, zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Ä.s durch Radikale (A. E. Tschitschibabin) 73, 326.
Äthylpropenyläther $C_5H_{10}O$.
Azobenzenylhyperoxyd $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

Barbiturylalkylamine, über B. (R. Möhlau u. Litter) 73, 472.
Benzaldehyd C_7H_6O.
Benzaldoxim C_7H_7ON.
Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$.
Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.
Benzimidazol $C_7H_6N_2$.
Benzoësäure $C_7H_6O_2$.
Benzoylchloramid C_7H_6ONCl.
Berichtigungen u. Nachträge 73, 108, 207, 208, 248; 74, 550.
Blei, über Trennung von Antimon u. Bl. (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 481; von Arsen u. B. 489; von Wismut u. B. 492.
Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$.
Bromessigester s. Essigsäure.
α-Brompropionsäureester s. Propionsäure.
Brucin s. Alkaloïde.

Cadmium, über Trennung von Mangan u. C. (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 515; von Zinn u. C. (P. Jannasch u. E. Hei-

mann) 74, 475; von Wismut u. C. 478; von Antimon u. C. 485.
Calcium, über Trennung von Mangan u. C. (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 511
Calciumhypochlorit s. Chlorkalk.
Camphanderivate, zur Nomenklatur der C. u. Fenchanderivate (J. Kondakow) 74, 420.
Carbaminate s. Phenylisocyanat.
Carbodiphenylimid $C_{13}H_{10}N_2$.
Cetrarsäure, Triäthylproto-C. (O. Hesse) 73, 144.
Chinaldin $C_{10}H_9N$.
Chinazoline s. o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin.
Chinin s. Alkaloïde.
Chinolin C_9H_7N; s. a. Alkaloide.
Chinoxalin $C_8H_6N_2$.
Chlorbinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2Cl$.
Chlorkalk, über die Zusammensetzung des Ch.s (W. von Tiesenholt). 2. Mitteil. 73, 301.
Chloroform $CHCl_3$.
Chrom, das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Ch.s gegen Halogenwasserstoffsäuren (Th. Döring) 73, 393.
Chromhalogenüre u. -halogenide s. Chrom.
Chrysocetrarsäure, über Ch. (O. Hesse) 73, 113.
Cinchonidin s. Alkaloïde.
Cinchonin s. Alkaloïde.
Citraconsäure $C_5H_6O_4$.
Cocaïn s. Alkaloïde.
Coffeïn s. Alkaloïde.
Crotonsäure $C_4H_6O_2$.
Crotonyltoluylendiamin s. Toluylendiamin.
Cyanessigsäure $C_3H_3O_2N$.
Cyaninfarbstoffe, zur Frage der Konstitution der C. (W. König) 73, 101.

Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$.
Diacetamid $C_4H_7O_2N$.
Diacetessigester s. Terephtalyldiacetessigester.
Diacetylbenzol $C_{10}H_{10}O_2$.
Diamidodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_3$.
Diamidodiphenylmethanreihe, Hydrazinderivate der D. (H. Finger) 74, 155.
Diamidoditolylamin $C_{14}H_{17}N_3$.
Diazobenzolimide, über Kondensation von D. mit Pyrazolonen (R. von Walther u. O. Rothacker) 74, 207.
Diazol, Diphenylthio-D. (R. Stollé) 73, 289; Diphenylpyrro-D. 290; Triphenylpyrro-D. 291; n-Tolyldiphenylpyrro(bb_1)-D 292; n-Xylyldiphenylpyrro(bb_1)-D. 292; n-Oxydiphenylpyrro(bb_1)-D. 293; Di-p-Bromphenylpyrro-D. (A. Weindel) 74, 2; Phenyldibromphenylpyrro-D. 3; Di-o-Nitrophenylfuro-D. 11; Phenyl-di m-nitrophenylpyrro-D. 12; Dimethoxyphenylfuro-D. (A. Bambach) 74, 15; Dimethoxyphenylpyrro-D. 16; N-phenyldimethoxyphenylpyrro-D. 17; Äthyläther 18; Di-α-naphtylfuro-D. 20; Di-p-nitrophenylfuro-D. 22; Di-p-nitrophenylpyrro-D. 23; N-Phenyldi-p-nitrophenylpyrro-D. 23.
Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}ON_2$.
Dicarboxylglutaconsäureester s. Glutaconsäure.
Dichlordinitrobenzol $C_6H_2O_4N_2Cl_2$.
Dihydrazidchloride, über D. (R. Stollé) 73, 277; Dibenzoylhydrazidchlorid (K. Thomä) 288; Einwirk. von Phenylhydrazin auf Dibenzoylhydrazidchlorid 297; Dibenzhydrazidoäther 299; über D. substituierter Benozesäuren u. ihre Umsetzungsprodukte (A. Weindel) 74, 1; p-Brombenzoyl-D. 1; Einwirkung von Nitrobenzalhydrazin auf p-Brombenzoyl-D. 7; Äthyläther des p-Brombenz-D.s 8; Di-p-Chlorbenz-D. 10; Methyläther dess. 11; über D. substituierter Benzoesäuren u. der α-Naphtoësäure (A. Bambach) 13; Dimethoxybenz-D. 13; Di-α-naphtD. 19; Di-p-nitrobenz-D. 21.
Diketohydrinden $C_9H_6O_2$.
Dinitranilin $C_6H_5O_4N_3$.
Dinitril, D.e u. Amylnitrit (J. Lublin) 74, 499; Amylnitrit u. p-Toluaceto-D. 418; Amylnitrit u. Benzoaceto-D. 527; Amylnitrit u. Diacetonitril 528.
Dinitrobenzol $C_6H_4O_4N_2$.
Dinitrophenylpyridinchlorid $C_{11}H_8O_4N_3Cl$.
Dinitrophenyldipyridinchlorid $C_{16}H_{13}O_4N_4Cl_2$.
Dinitrotoluol $C_7H_6O_4N_2$.
Diphenylamin $C_{12}H_{11}N$.

Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2$.
Diphenylvinylessigsäure $C_{16}H_{14}O_2$.
Dirhizoninsäure (O. Hesse) 73, 121.
Dulcit, Einwirkung von Wismutnitrat auf D. (L. Vanino u. F. Hartl) 74, 144.

Elementaranalyse, Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen E. (J. Marek) 73, 359; über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der E. (M. Dennstedt) 73, 570; Entgegnung hierauf (J. Marek) 74, 237.
Erythrin (O. Hesse) 73, 138; E.-Säure 140.
Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Farbe, zur Theorie der F. (H. von Liebig) 74, 363.
Farbstoffe (Azo-) s. Amidoalizarin u. Thiazin.
Fenchanderivate, zur Nomenklatur der Camphan- u. F. (J. Kondakow) 74, 420.
Fettsäuren, über Tolimidazole aus F. (G. Rosenberger) 74, 321.
Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse) 73, 113.

Gase, Beitrag zur Kenntnis der Absorption von G.n durch Kohle (W. Vaubel) 74, 232.
Glutaconsäure $C_5H_6O_4$.
Gold, zur Geschichte des colloïdalen G.s (L. Vanino) 73, 575.
Guanidin CH_5N_3.

Halogenwasserstoffsäuren, das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen H. (Th. Döring) 73, 393.
Harnstoff CH_4ON_2.
Harz, chemische Untersuchung der Säuren im H. der Fichte (P. Klason u. J. Köhler) 73, 337.
Heterocyklische Verbindungen, zur Kenntnis der N-amidierten h. V. (H. Franzen) 73, 545. — s. a. Hydrazinabkömmlinge.
Hirtasäure (O. Hesse) 73, 129.
Hofmannsche Reaktion s. Phenylisocyanat.
Hydrazinabkömmlinge, über die Überführung von H.n in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé). XIX. Abhandlung: Über Dihydrazidchloride 73, 277; XX. Abhandlung: Über Dibenzoylhydrazidchlorid 288; XXI. Abhandlung: Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoësäuren u. ihre Umsetzungsprodukte 74, 1; H. der Diamidodiphenylmethanreihe (H. Finger) 74, 155.
Hydrocyancarbodiphenylimid s. Carbodiphenylimid.
Hydrohämatommin (O. Hesse) 73, 164.
Hydrolyse, seitherige Verfahren zur Bestimmung der H. (A. Naumann u. A. Rücker) 74, 209; Destillationsverfahren zur Bestimmung der H. (A. Naumann u. W. Müller) 218; H. von Ammoniumsalzen (A. Naumann u. A. Rücker) 74, 249.
Hydrosole s. Kolloïdale Salze.
Hypochlorite s. Chlorkalk.

Imidazolring, über die Aufspaltung des I.s u. Oxazolringes (O. Fischer) 73, 419; Methylierung des μ-Methyltolimidazols (O. Fischer u. F. Römer) 424; μ-Methyl-N-Dimethyltolimidazol 426; Nitrosamin 428; Aufspaltung des Carbinols 1,3-Dimethyl-N,N'-dimethylbenzimidazolol 430; Spaltung von μ-Phenylbenzimidazol 432; μ-Methylnaphtimidazol 434; Nitrosamin 435; Methylierung von Lophin (Triphenylimidazol) 441.
Imidoäther, Einwirkung von I.n auf Amidoester (H. Finger u. L. Schupp) 74, 154.
Indamine, Beiträge zur Kenntnis der I. u. Thiazine (R. Gnehm u. W. Schröter) 73, 1; Darstellung der Leuk-I. 4.
Ionen s. Hydrolyse.
Ionenreaktionen s. Kolloïdale Salze.
Isatin $C_8H_5O_2N$.
Isobutanhexacarbonsäureester $C_{22}H_{34}O_{12}$.
Isobutantricarbonsäuremethylester $C_{10}H_{16}O_6$.

Kohle, Beitrag zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch K. (W. Vaubel) 74, 232.
Kolloïdale Salze, über k. S. (Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen) (A. Lottermoser) 73, 374. — S. a. Gold.
Kolophonsäuren s. Harz.
Kristalllösungsmittel, zur Frage der K. u. der Anlagerungsvalenzen (H. von Liebig) 74, 359.
Kupfer, über Trennung von Mangan u. K. (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 517; von Antimon u. K. (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 483; von Arsen u. K. 491.

Leprariasäure (O. Hesse) 73, 169.
Leuchtsteine, über die Bologneser L. (L. Vanino) 73, 446.
Lithiumhypochlorit, Einwirkung der Kohlensäure auf Gemische von L. mit Chlorlithium u. Chlorcalcium (W. von Tiesenholt) 73, 302.

Magnesium, über Trennung des M. von Mangan (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 509.
Malonsäure $C_3H_4O_4$.
Mangan, quantitative Bestimmung des M.s unter Verwendung von Ozon (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 507 u. ff.
Mannit, Einwirkung von Wismutnitrat auf M. (L. Vanino u. F. Hartl) 74, 144.
Methylengrün, Reduktion von M. (Gnehm u. W. Schröter) 73, 18.
Methylengruppen, das Verhalten des Chloroforms zu M. u. Methenylgruppen (A. Kötz u. W. Zörnig) 74, 425.
Methylenjodid CH_2J_2.
Morphin s. Alkaloïde.
Moschusaroma, das natürliche M. (H. Walbaum) 73, 488.
Murexid $C_8H_9O_6N_5$.
Muskon s. Moschusaroma.

Naphtoësäure $C_{11}H_8O_2$.
Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
Natrium, über Trennung des Mangans von N. (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 508.
Neobrarsäure (O. Hesse) 73, 170.
Nickel, über Trennung von Mangan u. N. (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 512.
2,4-Nitramidodiphenylamin s. Diphenylamin.
o-Nitroanisol $C_7H_7O_3N$.
Nitromethan CH_3O_2N.
Nitrophenol $C_6H_5O_3N$.
Nitrophenolsulfonsäure, zur Kenntnis der N.n (R. Gnehn u. O. Knecht) 74, 92; die Sulfonierung des o-Nitroanisols 92, 94; Chlorid der Nitroanisol-p-sulfonsäure 95; Amid u. Ester der letzteren 96; Reduktionsprodukte 97; Konstitution der o-Nitroanisol-p-sulfonsäure 103; zur Kenntnis der N.n (R. Gnehm u. O. Knecht) 73, 519; Konstitution u. Eigenschaften der o-N. 523; Eigenschaften u. Salze der m-N.; Konstitution u. Salze der p-N. 536.
Nomenklatur, über N. der Tritanverbindungen (H. von Liebig) 74, 378; zur N. der Camphan- u. Fenchanderivate (J. Kondakow) 74, 420.

Ochrinsäure (O. Hesse) 73, 156.
Orthoameisensäureester $C_7H_{16}O_3$.
Oxamid $C_2H_4O_2N_2$.
Oxaminsäure $C_2H_3O_3N$.
Oxazolring, über die Aufspaltung des Imidazol- u. O.s (O. Fischer) 73, 419; Benzoxazol (O. Fischer u. F. Römer) 435; Spaltung des Benzoxazoljodmethylats 437; μ-Phenylbenzoxazol 437; Naphthoxazole 438.
Oxime, über die Einwirkung von Amylnitrit auf O. (H. Franzen u. F. Zimmermann) 73, 253. — S. a. Dinitril.
Oxoniumsalze, zur Frage der O. (H. von Liebig) 74, 369.
Ozon, über die Verwendung des O.s zur Ausführung quantitativer Analysen (P. Jannasch u. W. Gottschalk) 73, 497.

Parellsäure, über P. (O. Hesse) 73, 171.
Parininsäure (O. Hesse) 73, 174.
Phenetidin C_8H_7ON.
μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin $C_{17}H_{13}N_3$.

Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin $C_{20}H_{17}ON_3$.
Phenylendiamin $C_6H_8N_2$.
Phenylendi-α-äthyldiamin $C_{10}H_{16}N_2$.
Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$.
Phenylisocyanat C_7H_5ON.
μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin $C_{17}H_{12}N_2$.
Pikrinsäure $C_6H_3O_7N_3$.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.
Purpursäure $C_8H_5O_6N_5$.
Pyrazolon $C_3H_4ON_2$. Pyrazolone s. a. Ungesättigte Säuren.
Pyridin C_5H_5N. S. a. Alkaloide.

Racemate s. p-Phenylendi-α-äthyldiamin.
Raumverhältnisse, über R. in dem m-Tetratritanoläther (H. von Liebig) 74, 353.
Reduktionsmittel s. Schwefelammonium.
Resorcin $C_6H_6O_2$.
Rhizocarpsäure, über Rh. (O. Hesse) 76, 115.

Salze, über die Lösung saurer S. in alkalischer Lösung (A. Benrath) 74, 390.
Santhomsäure (O. Hesse) 73, 126.
Sapinsäuren s. Harz.
Schwefelammonium, Schw. u. die Sulfide des Natriums als partielle Reduktionsmittel für aromatische Dinitro- u. Polynitroverbindungen (K. Brand) 74, 449.
Silber, über Trennung von Wismut u. S. (P. Jannasch u. E. Heiman) 74, 480; von Antimon u. S. 486.
Silbersalze s. Kolloïdale Salze.
Sonnenlicht, über Synthesen im S. (A. Benrath) 73, 383.
Sorbit, Einwirkung von Wismutnitrat auf S. (L. Vanino u. F. Hartl) 74, 144.
Stereoisomerie, über die Spaltung von Terephtalyldiacetessigester u. einen Fall von St. (L. Berend u. P. Herms) 74, 112. S. a. Raumverhältnisse.
Strychnin s. Alkaloide.
Substitution, über die Erklärung der S. bei aromatischen Verbindungen (A. F. Holleman) 74, 157.
Sulfocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S$.
Sulfoessigsäure $C_2H_4O_5S$.
Sulfonierung, über Methoden der S. (R. Gnehm u. O. Knecht) 73, 520 u. ff.; 74, 92.
Synthesen, über S. im Sonnenlicht (A. Benrath) 73, 383.

Terephtalyldiacetessigester $C_{20}H_{22}O_8$.
Terephtalyldiaceton $C_{14}H_{14}O_4$.
Terephtalyldichlorid $C_8H_4O_2Cl_2$.
Tetrazin, Diphenyl-v-dihydro-T. (R. Stollé) 73, 294; Monobenzoyldiphenyl-s-dihydro-T. 295; Monobenzoyldiphenyl-v-dihydro-T. 296; Dibromphenyl-v-dihydro-T. (A. Weindel) 74, 3; Di-p-Bromphenyl-T. 4; Di-p-Bromphenyl-s-dihydro-T. 5; Dibenzoyl-di-p-bromphenyl-v-dihydro-T. 6; Phenyl-di-p-bromphenyl-s-dihydro-T. 6; Phenyldi-p-bromphenyl-v-dihydro-T. 7; Di-p-Chlorphenyl-v-dihydro-T. 10.
Thiazin, Beiträge zur Kenntnis der Indamine und Th.e (R. Gnehm u. W. Schröter) 73, 1, 15; Anwendung des p-Methoxy-m-amidothiophenols zur Darstellung von Th.-Farbstoffen (R. Gnehm u. O. Knecht) 74, 105.
Thiocarbanilid s. Sulfocarbanilid.
Thiocarbonate, über Th. (B. Holmberg) 73, 239.
Thioglykolsäure $C_2H_4O_2S$.
Thioharnstoff CH_4N_2S.
Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$.
α-Thiooxybuttersäure $C_4H_8O_2S$.
Thiooxyfettsäureanilide, Beiträge zur Kenntnis der Th. (H. Beckurts u. G. Frerichs) 74, 25, 38.
Thiophenol C_6H_6S.
Triazol, Synthesen in der Tr.-Reihe (M. Busch) 74, 532; Tr.e aus Dialkylbenzoylaminoguanidinen (H. Brand) 536; über Endimino-Tr.e 540.
Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$.
„Triphenylmethyl", über Tr. u. seine Haloïdverbindungen (A. E. Tschitschibabin) 74, 340.
Triphenylmethanfarbstoffe, über den Einfluß, welchen Methylgruppen auf die Nuance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Tr. ausüben (F. Reitzenstein u. J. Rothshild) 73, 192.

Tritanol, über Abkömmlinge des m-Tetra-2,6-dioxy-T.s (H. von Liebig) 74, 345.
Tolile s. Brenzweinsäure.
Tolimidazole, über T. aus Fettsäuren (G. Rosenberger) 74, 321.
Toluidide, die T. der Thioglykolsäure (C. Beyer) 74, 38.
Toluidin C_7H_9N.
Toluylendiamin $C_7H_{10}N_2$.

Ungesättigte Säuren, Studien an u. S. (Fr. Fichter) 74, 297.
Uramil $C_4H_5O_3N_3$.
Usnarinsäure (O. Hesse) 73, 127.

Valenz s. Anlagerungsvalenzen.
Vinylessigsäure s. Diphenylvinylessigsäure.

Wismut, über Trennung von W. u. Cadmium (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 478; von W. u. Silber 480; von W. u. Blei 492.
Wismutsalze, über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf W. u. die Darstellung von W.n mittels Wismutnitrat-Mannitlösung (L. Vanino u. F. Hartl) 74, 142.

Zimtsäure $C_9H_8O_2$.
Zink, über Trennung von Mangan u. Z. (P. Jannasch u. Gottschalk) 73, 513.
Zinn, über Trennung von Z. u. Cadmium (P. Jannasch u. E. Heimann) 74, 475.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

$CHCl_3$ Chloroform, das Verhalten des Ch.s zu Methylen- u. Methenyl-Gruppen (A. Kötz u. W. Zörnig) 74, 425.

CH_2O_2 Ameisensäure, quantitative Bestimmung von A. (C. Coutelle) 73, 67 u. ff.

CH_2J_2 Methylenjodid, Einwirk. von M. auf Natriumalkylmalonester (A. Kötz u. W. Zörnig) 74, 442.

CH_5N_3 Guanidin, Triazole aus Dialkylbenzoylamino-G.en (H. Brand) 74, 536.

— 1 III —

CH_3O_2N Nitromethan, Phenyl-di-N. (G. Ponzio) 73, 496.

CH_4ON_2 Harnstoff, Einwirkung von H. auf Verbindungen der Cyanessigsäure (G. Frerichs u. L. Hartwig) 73, 21; Diphenyl-H. 22; Dibarbituryl-H. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 480; über p-Chlor-o-phenylen-H. (O. Fischer u. F. Limmer) 74, 61.

CH_4N_2S Thioharnstoff, über p-Chlor-o-phenylen-Th. (O. Fischer u. F. Limmer) 74, 60; zur Kenntnis der Einwirkung von Basen auf Th.e (R. von Walther) 74, 222; Di-p-tolyl-Th. u. Phenylhydrazin (R. von Walther) 74, 229; Phenyl-p-tolyl-Th. u. Phenylhydrazin 229; Guanylphenyl-Th. u. Phenylhydrazin 231.

C_2-Gruppe.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, über Einwirkung des Esters der Brom-E. u. Zink auf Orthoameisenester (A. E. Tschitschibabin) 73, 335.

— 2 III —

$C_2H_3O_3N$ Oxaminsäure, Äthylester der p-Nitrophenyl-O. (G. Schultz, G. Rohde u. G. Herzog) 74, 82; Nitril der Phenyl-O. 88.

$C_2H_4O_2N_2$ Oxamid, synthetische Darstellung von p-Nitrophenyl-O. (G. Schultz, G. Rohde u. G. Herzog) 74, 81, 83; Dinitrodiphenyl-Derivat 84.

$C_2H_4O_2S$ Thioglykolsäure, Anilid der Methyl-Th. (L. Hartwig) 74, 26; Anilid der n-Propyl-Th. 26; der Isopropyl-Th. 27; der Äthylen-Th. 27; der Propylen-Th. 27; der Carboxymethyl-Th. 28; der Benzyl-Th. 28; der Benzyliden-Th. 28; der Nitroso-Th. 29; Einwirkung von Quecksilberchlorid auf das Anilid der Th. 30; o-Toluidid der Carbamin-Th. (C. Beyer) 74, 38; o-Toluidid der Th. 39; der Di-Th. 39; der Methyl-Th. 39; der Äthyl-Th. 40; der Äthylen-Th. 40; der Dimethylmethylen-Th. 40; der n-Propyl-Th. 40; der Isopropyl-Th. 41; der Benzyl-Th. 41; der Carboxymethyl-Th. 41; der Carboxäthyl-Th. 41; o-Toluididsäure 41; Ester u. Amid der letzteren 42; o-Toluidid der Di-Th. 43; m-Toluidid der Th. 43; m-Toluidid der Di-Th. 43; der Methyl-Th. 44; der Äthyl-Th. 44; der Oxäthyl-Th. 44; der Dimethylmethylen-Th. 45; der

Benzyl-Th. 45; der Carboxymethyl-Th. 45; der Carboxäthyl-Th. 45; m-Toluididsäure der Th. 46; Ester u. Amid der letzteren 46; m-Toluidid der Thiodiglykolsäure 46; p-Toluidid der Carbamin-Th. 47; der Th. 47; der Dithiodiglykolsäure 47; der Methyl-Th. 47; der Äthyl-Th. 48; der Äthylen-Th. 48; der Oxäthyl-Th. 48; der Dimethylmethylen-Th. 48; der n-Propyl-Th. 48; der Isopropyl-Th. 49; der Benzyl-Th. 49; der Benzyliden-Th. 49; der Carboxymethyl-Th. 49; Carboxäthyl-Th. 49; p-Toluidsäure der Thiodiglykolsäure 50; Ester u. Amid der letzteren 50; p-Toluidid der Thiodiglykolsäure 50.

$C_2H_4O_5S$ Sulfoessigsäure, zur Kenntnis der S. (O. Stillich) 73, 538; S. u. aromatische Amine 74, 51; Anilin u. S. 53; p-Phenetidin u. S. 54; p-Anisidin u. S. 55; o-Toluidin u. S. 56; α-Naphtylamin u. S. 56.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_2$ Akrylsäure, eine Synthese von homologen Äthoxy-A.n (A. E. Tschitschibabin) 73, 326.

$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Studie über die Bildung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters aus dem Ester der M., Natriumäthylat u. Chloroform (C. Coutelle) 73, 49; quantitative Bestimmung von M. 73; Einwirkung von Chloroform auf das Nitril der M. u. Natriumalkoholat (A. Kötz u. W. Zörnig) 74, 435; auf Ester der Natriumalkyl-M. 442 u. ff.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, über Einwirkung des Esters der α-Brom-Pr. u. Zink auf Orthoameisensäureester (A. E. Tschitschibabin) 73, 331.

— 3 III —

$C_3H_3O_2N$ Cyanessigsäure, Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der C. (G. Frerichs u. L. Hartwig) 73, 21; Einw. von Anilin auf die Äthylsäure aus dem Äthylester der C. und Harnstoff 21; Alkalisalze der Anilinverbindung 25; Einw. von p-Toluidin auf die Äthylsäure 29; desgl. von m-Toluidin 31; von m-Chloranilin u. m-Bromanilin 32, 33; Einw. von Anilin auf die Methylsäure 35; Einw. von Methylanilin auf die Äthylsäure 37; von Benzylalkohol 40.

$C_3H_4ON_2$ Pyrazolon, p-Phenylendi-1-phenylendi-P. (L. Berend und P. Herms) 74, 126; p-Phenylendi-5-methyldi-P. 131; über Kondensation von Diazobenzolimiden mit P.en (R. v. Walther u. O. Rothacker) 74, 207.

$C_3H_6O_2S$ Thiomilchsäure, Anilid der α-Methyl-Th. (L. Hartwig) 74, 31; Anilid der α n-Propyl-Th. 32; der α'-Isopropyl-Th. 32; der α-Äthylen-Th. 32; der α-Propylen-Th. 33; der α-Carboxymethyl-Th. 33; der α-Benzyl-Th. 34; der α-Benzyliden-Th. 34; der α-Nitroso-Th. 34; Einwirkung von Quecksilberchlorid auf das Anilid der α-Th. 35.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6O_2$ Crotonsäure, über Benzyl-C. (E. Alber) 74, 332.

— 4 III —

$C_4H_5O_3N_3$ Uramil, Benzyl-U. (R. Möhlau und H. Litter) 73, 478; Phenyläthyl-U. 479.

$C_4H_7O_2N$ Diacetamid, Notiz üb. gechlorte Derivate des D.s (H. Finger) 74, 153.

$C_4H_8O_2S$ α-Thiooxybuttersäure, Anilid der α-Methyl-Th. (L. Hartwig) 74, 35; Anilid der α-Isopropyl-Th. 35; der α-Äthylen-Th. 36; der α-Propylen-Th. 36; der α-Carboxymethyl-Th. 36; der α-Benzyl-Th. 37; der α-Benzyliden-Th. 37; der α-Nitroso-Th. 37; Einw. von Quecksilberchlorid auf das Anilid der α-Th. 37.

C_5-Gruppe.

C_5H_5N Pyridin, Kondensation von Diamidoderivaten des Triphenylmethans mit Dinitrophenyl-P.-chlorid (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) 73, 195; Einwirkung von P. auf Chlorpyridin 205; über die Einwirkung von P. auf 1,5-Dichlor-2,4-Dinitrobenzol (F. Reitzenstein und J. Rothschild) 73, 257, 269; Einwirkung von überschüssigem P. u. Chlorbinitrobenzol auf Anilin 264.

$C_5H_8O_4$ Glutaconsäure, Studie über die Bildung des Esters der Natriumdicarboxyl-Gl. aus Malonsäureester, Natriumäthylat u. Chloroform (C. Coutelle) 73, 49; orientierende empirische Versuche 49; qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte 53; Aufsuchung u. Prüfung von Methoden zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte 67 u. ff.

Citraconsäure, die Einwirkung von Phenylhydrazon auf C. (G. Füeg) 74, 307.

$C_5H_6O_2$ Acetylaceton, Einw. von Chloroform auf A. u. Natriumalkoholat (A. Kötz u. W. Zörnig) 74, 438, 439.

$C_5H_6O_4$ Brenzweinsäure, Citradibrom-B. und aromatische Amine (E. Tschudin) 74, 298; Citra- u. Mesadibrom-B. u. aromatische Hydrazine (R. Vortisch) 303.

$C_5H_{10}O$ Äthylpropenyläther, über Ä. (A. E. Tschitschibabin) 74, 423.

— 5 III —

$C_5H_{11}O_2N$ Amylnitrit, über die Einwirkung von A. auf Oxime (H. Franzen u. F. Zimmermann) 73, 253; Dinitrile u. A. J. Lublin) 74, 499.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Resorcin, über die Vereinigung von Benzil mit R. (H. von Liebig) 74, 345.

C_6H_6S Thiophenol, über p-Methoxy-m-amido-Th. (R. Gnehm und O. Knecht) 74, 98; Disulfid 100; Diazotierung 101; Kondensation mit Pikrylchlorid 101; Acetylierung 102; Anwendung zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen 105.

C_6H_7N Anilin, Einwirkung von überschüssigem Pyridin u. Chlorbinitrobenzol auf A. (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) 73, 264; auf Benzidin 267; Kondensation des Isatins mit p-Amidodimethyl-A. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 369; Einw. von Sulfoessigsäure auf A. (O. Stillich) 74, 53.

$C_6H_8N_2$ Phenylendiamin, Trinitrophenylmonomethyl-p-Ph. (R. Gnehm u. W. Schröter) 73, 13; Dinitrophenylmonomethyl-p-Ph. 14; Einwirkung von Chlorschwefel auf das Trinitroderivat 15; Kondensation des Isatins mit p-Ph. (R. Möhlau und H. Litter) 73, 369; Einwirk. von Alloxantin auf m-Ph. 482;

über p-Chlordibenzyliden-o-Ph. (O. Fischer u. F. Limmer) 74, 58; p-Chlornitrodiacetyl-o-Ph. 61; p-Chlordibenzoyl-o-Ph. 62; p-Chlornitro-sym-dimethyl-o-Ph. 64.

Phenylhydrazin, über jodierte Ph.e (K. Philipp) 74, 312.

— 6 III —

$C_6H_3O_7N_3$ Pikrinsäure, Reduktion der P. zu Pikraminsäure (K. Brand) 74, 471.

$C_6H_4O_4N_2$ Dinitrobenzol, über Reduktion des m-D.s (K. Brand) 74, 463.

$C_6H_5O_3N$ Nitrophenol, über Sulfonierung der N.e (R. Gnehm und O. Knecht) 73, 519.

$C_6H_5O_4N_3$ Dinitranilin, Reduktion des 2,4-D.s (K. Brand) 74, 470.

C_6H_7ON Amidophenol, Kondensation des Isatins mit p-A. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 369.

Phenetidin, Einwirkung von Sulfoessigsäure auf p-Ph. (O. Stillich) 74, 54.

$C_6H_8O_3N_2$ Äthylsäure aus Cyanessigsäureäthylester u. Harnstoff, Einwirkung von Anilin auf die Äthylsäure (G. Frerichs u. L. Hartwig) 73, 21; Einw. von p-Toluidin auf die Äthylsäure 29; desgl. von m-Toluidin 31; von m-Chloranilin und m-Bromanilin 32, 33; von Methylanilin 37; von Benzylalkohol 40.

— 6 IV —

$C_6H_2O_4N_2Cl_2$ 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol, über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-D. (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) 73, 257, 269.

$C_6H_3O_4N_2Cl$ Chlorbinitrobenzol, Einwirkung von überschüssigem Pyridin u. Chl. auf Anilin (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) 73, 264.

$C_6H_7O_4NS$ Amidophenolsulfonsäure, üb. m-A. (R. Gnehm u. O. Knecht) 73, 530.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O Benzaldehyd, Anlagerung von B. an Chinolin im Sonnenlicht (A. Benrath) 73, 383; desgl. an Chinaldin 386; an Zimtsäure 388.

$C_7H_6O_2$ Benzoësäure, über Dihydrazidchloride substituierter B.n u. ihre Umsetzungsprodukte (A. Weindel) 74, 1; (A. Bambach) 13; Äthylester der Acetyl-B. (L. Berend u. P. Herms 74, 133.

$C_7H_6N_2$ Benzimidazol, über Be u. deren Aufspaltung (O. Fischer u. F. Limmer) 74, 57; p-Chlornitro-B. 62; Jodid des p-Chlornitro-N,N′-dimethyl-B.s 63; p-Chlornitro-μ-methyl-B. 65; Jodmethylat 66; Carbinol 66; p-Chlor-μ-phenyl-B. 67; p-Chlornitro-μ-phenyl-B. 68; Jodmethylat 69; Carbinol 69; μ-Nitrophenyl-B.e 69; μ-Paranitrophenyl-B. 72; zur Kenntnis einiger B.e aus 2,4-Nitramidodiphenylamin (R. von Walther u. A. Kessler) 74, 188; N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Nitro-B. 193; Jodmethylat des letzteren 195; N′-Phenyl-N-μ-Dimethyl-m-Nitro-B. 195; N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Amino-B. 196; N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Aminoacetyl-B. 198; Benzolazo-m-Amino-N′-Phenyl-μ-Methyl-B. 198; N′-Phenyl-μ-Methyl-p-Nitrobenzyliden-m-Amino-B. 199; o-Nitrobenzylidenderivat 200; Resorcylat des N′-Phenyl-μ-Methyl-m-Amino-B. 201; Thioharnstoffderivat 202; Phenylharnstoffderivat 202; N′-Phenyl-

m-Nitro-B. 203; N'-Phenyl-N-Methyl-m-Nitro-benzimidazolol 241; Hydrolyse dess. u. Überführung des Diamins in ein Benzimidazolol 242; N'-μ-Diphenyl-m-Nitro-B. 244; Jodmethylat u. Hydrolyse dess. 246; N'-μ-Diphenyl-m-Amino-B. 247; Acetylderivat des letzteren 247.

C_7H_9N Toluidin, o-T. u. Sulfoessigsäure (O. Stillich) 74, 56.

$C_7H_{10}N_2$ Toluylendiamin, Thiosulfonsäure des Monomethyl-T.s (R. Gnehm u. W. Schröter) 73, 15; Oxydation derselben mit m-Amidophenol 16; Einwirkung von Alloxantin auf salzs. p-T. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 486; über Crotonyl-T. (E. Preiswerk) 74, 316.

$C_7H_{16}O_3$ Orthoameisensäureester, über Einwirkung von α-Brompropionsäureester und Zink auf O. (A. E. Tschitschibabin) 73, 331; Einw. von Bromessigester u. Zink auf O. 335.

— 7 III —

C_7H_5ON Phenylisocyanat, über die Einwirkung von kalten ververdünnten Alkali- und Erdalkalilaugen auf Ph. (E. Mohr) 73, 177; Darstellung des phenylcarbaminsauren Baryums aus Ph. 180; Analysenmethoden 185; Einw. von verdünnter kalter Salzsäure auf Ph. 190; Nachweis der Carbaminate als Zwischprodukte bei der Hofmannschen Reaktion 228.

$C_7H_6O_4N_2$ Dinitrotoluol, Reduktion des 2,6-D.s (K. Brand) 74, 469.

C_7H_7ON Benzaldoxim, Einwirkung von Amylnitrit auf B. (H. Franzen u. F. Zimmermann) 73, 253; Einw. von Äthylnitrit auf B. 256; auf p-Methyloxy-B. 256; Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf B. (G. Ponzio) 73, 494.

o-Nitroanisol, Sulfonierung des o-N.s (R. Gnehm u. O. Knecht) 74, 92.

C_7H_9ON Anisidin, Sulfoessigsäure u. p-A. (O. Stillich) 74, 55; o-A.-p-sulfonsäure (R. Gnehm u. O. Knecht) 74, 97.

— 7 IV —

C_7H_6ONCl Benzoylchloramid, über B. (E. Mohr) 73, 230.

C_8-Gruppe.

$C_8H_6N_2$ Chinoxalin, über p-Chlordiphenyl-Ch. (O. Fischer u. F. Limmer) 74, 60.

— 8 III —

$C_8H_4O_2Cl_2$ Terephtalyldichlorid, über T. (L. Berend u. P. Herms) 74, 123.

$C_8H_5O_2N$ Isatin, Kondensation des Isatins mit p-Amidophenol, p-Amidodimethylanilin u. p-Phenylendiamin (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 369.

$C_8H_5O_6N_5$ Purpursäure, zur Frage der Konstitution des Murexids u. der P. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 449, 463; Alkylaminsalze der P. 465.

$C_8H_6O_6N_4$ Alloxantin, über die Einwirkung primärer Amine auf A. (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 472.

$C_8H_8O_6N_6$ Murexid, zur Frage der Konstitution des M.s u. der Purpursäure (R. Möhlau u. H. Litter) 73, 449; Enstehung u. Spaltung des M.s 455.

C_9-Gruppe.

$C_9H_8O_2$ Diketohydrinden, Einwirkung von Chloroform auf D. u. Natriumalkoholat (A. Kötz u. W. Zörnig) **74**, 441.

C_9H_7N Chinolin, über Brom-p-Amido-Ch. (W. Meigen) **73**, 248; Dibrom-Ch. 252; Anlagerung von Benzaldehyd an Ch. im Sonnenlicht (A. Benrath) **73**, 384.

$C_9H_8O_2$ Zimmtsäure, Anlagerung von Benzaldehyd an Z. im Sonnenlicht (A. Benrath) **73**, 388.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_9N$ Chinaldin, Anlagerung von Benzaldehyd an Ch. in Sonnenlicht (A. Benrath) **73**, 386.

Naphtylamin, α-N. u. Sulfoessigsäure (O. Stillich) **74**, 56.

$C_{10}H_{10}O_2$ Diacetylbenzol, Gewinnung von p-D. (L. Berend u. P. Herms) **74**, 134; Dioxim des D.s 136; Reduktion des letzteren 137.

$C_{10}H_{16}O_6$ Isobutantricarbonsäuremethylester, Darstellung von J. (C. Coutelle) **73**, 58.

$C_{10}H_{16}N_2$ Phenylendi-α-äthyldiamin, Chlorid des p-Ph. (L. Berend u. P. Herms) **74**, 137; Carbamat des p-Ph. 138; i-p-Ph. 139; Trennung der Antipoden 139.

— 10 III —

$C_{10}H_6O_2N_4$ Alloxazin, über A. (R. Möhlau u. H. Litter) **73**, 481.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8O_2$ Naphtoësäure, über Dihydrazidchloride der α-N. (A. Bambach) **74**, 13.

— 11 IV —

$C_{11}H_8O_4N_3Cl$ Dinitrophenylpyridinchlorid, Kondensation von D. mit Benzidin (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) **73**, 264.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin, über symmetrisch dialkylierte Diamido-D.e (R. Gnehm u. W. Schröter) **73**, 1; zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitramido-D. (R. von Wather u. A. Kessler) **74**, 188; Acetylderivat 192; p-Nitro-o-Formylamino-D. 203; p-Nitroaminobenzoyl-D. 243.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Kondensation von Dinitrophenylpyridinchlorid mit B. (F. Reitzenstein u J. Rothschild) **73**, 264, 267, 269; Einw. von B. auf Dinitrophenyldipyridindichlorid 274; Einwirkung von Alloxantin auf salzs. B. (R. Möhlau u. H. Litter) **73**, 486.

$C_{12}H_{13}N_3$ Diamidodiphenylamin, über symmetrisch dialkylierte D.e (R. Gnehm u. W. Schröter) **73**, 1; Dimethyl-Derivat 4; Diäthyl-Derivat 6; Acetylierung der Diphenylaminbasen 6; Chlorhydrate derselben 8; Einwirkung von Chlorschwefel auf sym. Diäthyl-p-p'-D. 14.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}N_2$ Carbodiphenylimid, über Umwandlungen des Hydrocyan-C.s (G. Schultz, G. Rhode u. G. Herzog) **74**, 74; Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Hydrocyan-C. 74; Amid des Hydrocyan-C.s 77; Verhalten des Amids beim Verseifungsversuch 79; Di-p-Dinitrohydrocyan-C. 85; Nitrosocyan-C. 90; C. u. Benzhydrazid (H. Brandt) **74**, 536; C. u. Phenylsemicarbazid (G. Blume) 545.

— 13 III —

$C_{13}H_{12}ON_2$ Diphenylharnstoff, Darstellung v. D. (G. Frerichs u. L. Hartwig) **73**, 22.

$C_{13}H_{12}N_2S$ Sulfocarbanilid, Umsetzung von primären Basen u. Hydrazinen mit S.en (R. von Walther) **74**, 222; Ammoniak u. S. 222; S. u. Hydroxylamin 223; S. u Guanidin 224; S. u. Hydrazin 224; S. u. o-, m- u. p-Toluidin 226; S.e u. Phenylhydrazin 228; S. u. Methylphenylhydrazin 230.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, über die Vereinigung von B. mit Resorcin (H. von Liebig) **74**, 345.

$C_{14}H_{12}O$ Desoxybenzoïn, Einwirkung von Chloroform auf D. u. Natriumalkoholat (A. Kötz u. W. Zörnig) **74**, 437.

$C_{14}H_{14}O_4$ Terephtalyldiaceton, über T. (L. Berend u. P. Herms) **74**, 131.

$C_{14}H_{17}N_3$ Diamidoditolylamin, über symmetrisch dialkylierte D.e (R. Gnehm u. W. S[illegible]er) **73**, 1, 8; Jodhydrat des Diäthylderivates 9; des [illegible]ylderivates 11; Benzoylverbindungen der Ditolylam[illegible]

— 14 III —

$C_{14}H_9O_4N$ Amidoalizarin, über Derivate der A.e (G. Schultz u. J. Erber) **74**, 275; Acetylierung u. Benzoylierung 276; Diazotierungsversuche 284; Versuche zur Herstellung von Azofarbstoffen aus den Diazoverbindungen des Alizarins 289; Sulfurierung von α-A. 291.

$C_{14}H_{10}ON_2$ Dibenzenylazoxim (H. Franzen u. F. Zimmermann) **73**, 254; m-Nitro- u. m-Chlor-D. 255.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Azobenzenylhyperoxyd (H. Franzen u. F. Zimmermann) **73**, 254; m-Nitro- u. p-Methoxy-A. 255, 256.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{16}N_2$ o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin, über einige Chinazoline aus o-A. (R. von Walther u. R. Bamberg) **73**, 209.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O_2$ Diphenylvinylessigsäure, über D. (W. Latzko) **73**, 327.

— 16 IV —

$C_{16}H_{12}O_4N_4Cl_2$ Dinitrophenyldipyridindichlorid (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) **73**, 271; Einw. von Anilin auf D. 273; Einw. von Benzidin auf D. 274; Einw. von Tetramethyldiamidoamidomethyltriphenylmethan auf D. 275, 276.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{12}N_2$ μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin (H. Franzen) **73**, 567; salzsaures μ-Ph. 568; schwefelsaures μ-Ph. 569.

$C_{17}H_{13}N_3$ μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, salzsaures μ-Ph. (H. Franzen) **73**, 559; schwefelsaures μ-Ph. 559; salpetersaures μ-Ph. 560; pikrinsaures μ-Ph. 560; platinchlorwasserstoffsaures μ-Ph. 561; Acetyl-μ-Ph. 561; Phenylthiosemicarbazid des μ-Ph. 561; Jodäthylat des μ-Ph. 562; Benzyliden-μ-Ph. u. dessen Salze 563; o-Nitrobenzyliden-μ-Ph. 565; o-Oxybenzyliden-μ-Ph. 565.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{16}$ Triphenylmethan, Kondensation von Diamidoderivaten des Tr.s mit Dinitrophenylpyridinchlorid (F. Reitzenstein u. J. Rothschild) **73**, 195 u. ff.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{22}O_8$ Terephtalyldiacetessigester, über die Spaltung von T. u. einen Fall von Stereoisomerie (L. Berend u. P. Herms) **74**, 112; Darstellung des T.s 124; Säurespaltung 125; Ketonspaltung 128.

— 20 III —

$C_{20}H_{17}ON_3$ Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin, über Ph. u. dessen leichter Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat (R. von Walther) **73**, 108; p-Chlorderivate 111.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}N_{34}O_{12}$ Isobutanhexacarbonsäureester, Darst. v. I. (C. Coutelle) **73**, 56; Pentaanilid des I. 62.